

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

ANNÉE 1934-1935

N° 255

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE L'ACTION TOXIQUE
DU pH DES EAUX DOUCES
SUR QUELQUES POISSONS

Travail du Laboratoire de Physique médicale et pharmaceutique
du Professeur C. Sigalas

Thèse pour le Doctorat de l'Université

Mention « Pharmacie »

Présentée et soutenue publiquement le Vendredi 29 Mars 1935

PAR

M^{me} CASSAIGNE

née SICARD-PEYREBRUNE, Geneviève-Marie-Fernande

née à Rodez (Aveyron), le 15 novembre 1909.

Examineurs de la Thèse	{	MM. C. SIGALAS, professeur.....	<i>Président.</i>
		LABAT, professeur	} <i>Juges</i>
		GREYX, professeur	
		VITTE, agrégé	

BORDEAUX

Imprimerie J. BIÈRE, 18-20-22, rue du Peugue

1935



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548621_0056

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

ANNÉE 1934-1935

N° 255

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE L'ACTION TOXIQUE
DU pH DES EAUX DOUCES
SUR QUELQUES POISSONS

Travail du Laboratoire de Physique médicale et pharmaceutique
du Professeur G. Sigalas

Thèse pour le Doctorat de l'Université

Mention « Pharmacie »

Présentée et soutenue publiquement le Vendredi 29 Mars 1935

PAR

M^{me} CASSAIGNE

née SICARD-PEYREBRUNE, Geneviève-Marie-Fernande

née à Rodez (Aveyron), le 15 novembre 1909.

Examineurs de la Thèse	{	MM. C. SIGALAS, professeur.....	Président.
		LABAT, professeur	Juges
		GREYX, professeur	
		VITTE, agrégé	

BORDEAUX

Imprimerie J. BIÈRE, 18-20-22, rue du Peugue

1935



FACULTÉ DE MEDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

Doyen.....	M. MAURIAC
Assesseur.....	M. LABAT
Doyen honoraire.....	M. C. SIGALAS

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. POUSSON, MOURE, W. DUBREUILH
RIVIÈRE, BARTHE, DENIGES, BEILLE, CASSAET, CHAVANNAZ, PACHON

PROFESSEURS

MM.		MM.	
Clinique médicale	MAURIAC.	Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	ROCHER
Clinique chirurgicale	DUPERIE.	Clinique médicale des maladies des enfants.....	CRUCHET
Clinique chirurgicale et gynécologique.....	BEGOUIN.	Chimie biologique et médicale.....	DELAUNAY
Pathologie et thérapeutique générales.....	GUYOT.	Physique médicale et pharmacologique.....	C. SIGALAS.
Clinique d'accouchements.	CARLES.	Médecine coloniale et clinique des maladies exotiques.....	BONNIN
Anatomie pathologique et microscopie clinique....	ANDERODIAS.	Clinique des maladies cutanées et syphilitiques....	PETGES.
Anatomie.....	SABRAZES.	Clin. des mal. des voies urinaires..	DUVERGEY
Anatomie générale et histologie.....	VILLEMIN.	Clinique des maladies nerveuses et mentales....	ABADIE
Hygiène.....	G. DUBREUIL.	Clinique d'Oto-rhino-laryngologie...	PORTMANN.
Médecine légale et déontologie.....	LEURET.	Toxicologie et hygiène appliquée.....	LABAT.
Electroradiologie et clin. d'électricité médicale..	LANDE	Hydrologie thérapeutique et climatologie	CREYX
Chimie.....	RÉCÉOU	Clinique dentaire.....	CAVALIE.
Botanique et matière médicale.....	CHELE.		
Pharmacie.....	GOLSE.		
Zoologie et parasitologie.	DUPOUY		
Médecine expérimentale..	MANDOUL		
Clinique ophtalmologique.	AUBERTIN.		
	TEULIERES		

LACOSTE (Histologie). PERY (Obstétrique). PERRENS (Maladies mentales).
PAPIN (Chirurgie générale). R. SIGALAS (Parasitologie et sciences naturelles). JEANNENEY (Chirurgie générale)

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM.		MM.	
Anatomie	DUBECQ.	Chirurgie générale.....	CHARRIER.
Anatomie	DUFOUR.		LOUBAT.
Physiologie	FABRE.	Obstétrique	RIVIERE.
		Ophtalmologie	BEAUVIEUX
		Oto-Rhino-Laryngologie	DESPONS
Médecine générale	{ DAMADE PIECHAUD. DELMAS-MARSALET. DE GRAILLY FONTAN	Dermatologie et syphiligraphie.....	JOULIA.
		Physique médicale.....	WANGERMEZ
		Chimie générale pharmacologique et toxicologie...	VITTE.

COURS COMPLÉMENTAIRES :

MM.		MM.	
Physiologie	FABRE	Ophtalmologie	CABANNES (en congé)
Médecine opératoire	F. PAPIN	Puériculture	FAUGERE.
Accouchements	PERY.	Pharmacie chimique	VITTE
Pathologie médicale	DELMAS-MARSALET.	Zoologie et parasitologie	R. SIGALAS.
Orthopédie chez l'adulte, pour les accidentés du travail, les mutilés de guerre et les infirmes			MM. N.

Le Secrétaire de la Faculté : ROUGERIE

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MON PERE — A MA MERE

A MON MARI

LE DOCTEUR MAURICE CASSAIGNE

A TOUS LES MIENS

A MES MAITRES DE LA FACULTE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR LABAT

PROFESSEUR DE TOXICOLOGIE ET HYGIÈNE APPLIQUÉE
PHARMACIEN-CHEF DES HOPITAUX
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MANDOUL

PROFESSEUR DE ZOOLOGIE ET DE PARASITOLOGIE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX
DOCTEUR ÈS SCIENCES
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
COMMANDEUR DU NICHAM-IFTIKHAR
OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CREYX

PROFESSEUR D'HYDROLOGIE THÉRAPEUTIQUE ET CLIMATOLOGIQUE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX
MÉDECIN DES HÔPITAUX
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
CROIX DE GUERRE
OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ VITTE

CHARGÉ DE COURS COMPLÉMENTAIRE DE DÉMONSTRATION
ET PRÉPARATIONS PHARMACEUTIQUES
PHARMACIEN DES HOPITAUX

A MON PRÉSIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR C. SIGALAS

DOYEN HONORAIRE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE
DE BORDEAUX,

PROFESSEUR DE PHYSIQUE MÉDICALE ET PHARMACEUTIQUE,
MEMBRE DU CONSEIL SUPÉRIEUR DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE,
CORRESPONDANT NATIONAL DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR,
OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE.

*Témoignage de respectueuse
et reconnaissante affection.*

Avant d'aborder notre sujet, nous voudrions témoigner notre reconnaissance aux maîtres qui ont fait notre éducation scientifique et pharmaceutique, à tous ceux qui nous ont guidé de leurs conseils.

Après avoir pendant quatre années de scolarité profité largement de l'enseignement de M. le doyen G. Sigalas, nous n'oublierons jamais avec quelle bonté toute paternelle il nous a fait le grand honneur de nous ouvrir les portes de son laboratoire.

C'est lui qui nous a donné le sujet de cette étude et pendant plus de deux ans, ses conseils éclairés et sa bienveillante indulgence ont été pour nous de précieux encouragements. Qu'il nous permette de lui exprimer ici toute notre vénération et notre respectueuse gratitude.

Nous ne saurions oublier dans notre dette de reconnaissance, M. Basset, pharmacien des Hôpitaux, chef du Laboratoire de Physique. Nous le remercions vivement de tout l'intérêt qu'il n'a cessé de nous porter. Sans compter, il nous a fait profiter de sa science et de son expérience; les conseils qu'il nous a prodigués nous ont épargné bien des difficultés.

PLAN DU TRAVAIL

I. Avant-propos.

II. Chapitre premier.

Historique et considérations générales sur la vie aquatique.

III. Chapitre second.

Rappel de notions théoriques sur le pH.

IV. Chapitre troisième.

Méthodes de mesure du pH :

A. Méthodes électrométriques.

B. Méthodes colorimétriques.

V. Chapitre quatrième.

Technique expérimentale.

VI. Chapitre cinquième.

Résultats :

A. $\text{pH} < 7$.

B. $\text{pH} > 7$.

C. pH d'une eau de rivière souillée par des eaux résiduaires.

VII. Résumé général et conclusions.

AVANT-PROPOS

La question du dépeuplement des rivières par les eaux de déversement des différentes industries a depuis longtemps attiré l'attention des pouvoirs publics ; et l'on comprend aisément toute l'importance qu'il peut y avoir à préserver la faune des rivières non seulement pour défendre les intérêts de ceux qui vivent de la pêche, mais aussi pour ne pas enlever toute trace de vie dans nos cours d'eau.

Les eaux résiduaires des principales industries (papeteries, filatures, teintureries, tanneries, fabriques de cellulose, industries métallurgiques, etc...) sont rarement neutres. Elles contiennent même, dans la plupart des cas, de notables quantités de produits acides ou de produits alcalins qui, en se déversant dans l'eau de la rivière, vont en modifier sensiblement le pH.

Ces modifications sont susceptibles de causer des préjudices graves aux poissons en agissant soit directement par leur action propre, acide ou basique, soit indirectement en favorisant l'absorption par la branchie, d'autres poisons déversés en même temps.

C'est tout particulièrement l'influence isolée du pH, que nous avons voulu étudier dans le présent travail.

CHAPITRE PREMIER

I. — HISTORIQUE

Depuis longtemps déjà de nombreux savants se sont occupés de la question de l'empoisonnement des poissons par les eaux résiduaires de diverses industries et, si beaucoup de recherches ne présentent actuellement qu'un intérêt historique, un certain nombre d'ouvrages peuvent cependant encore fournir des renseignements utiles.

Parmi ces auteurs, un des premiers, et le principal, est Weigelt dont les nombreux travaux réunis dans son livre paru en 1888 « *L'Assainissement et le repeuplement des rivières* » constituent une riche étude expérimentale sur l'action d'un très grand nombre de substances toxiques pour les poissons.

Weigelt y note déjà que, d'une façon générale, la sensibilité des poissons est en raison directe de leur taille. Il affirme que la réunion de deux ou plusieurs substances non toxiques dans une eau résiduaire peut amener la nocivité de l'une ou de l'autre. Que la nocivité peut agir directement sur le poisson, ou indirectement sur sa nourriture et son habitat.

Pour exprimer pratiquement par des chiffres l'efficacité d'un poison sur les poissons, il envisage le temps nécessaire pour que l'animal se couche sur le flanc définitivement, c'est ce qu'il appelle « la durée de résistance » du poisson.

Malheureusement, il n'indique pas la composition de l'eau de source qu'il employait pour ses dilutions et qui devait être assez calcaire, à en juger par les résultats obtenus. De plus la longue durée de ses expériences peut laisser penser que de temps en temps, certains poissons mouraient, non de l'effet du poison, mais du manque d'oxygène.

Parmi les autres savants allemands qui ont étudié ce sujet, nous citerons : J. König (1897) qui travailla en partie avec Weigelt, H. Borgmann, Hofer, et enfin, plus près de nous, Steinmann qui, dans sa « *Toxicologie des poissons* » (1920), publia de nombreux travaux sur les symptômes présentés par les poissons pendant leur empoisonnement.

Les auteurs américains, Marsh, Belding, Clark, etc. se sont attachés spécialement à l'action nocive de produits particuliers (le pétrole par exemple).

Dans un article paru en 1919 dans le « *Bulletin de pêche, pisciculture et hydrobiologie* » de Rome, un Italien, le Docteur Giorgio Bini a étudié et résumé dans des tableaux d'ensemble les principaux travaux antérieurs.

En France, de très bonne heure, en 1872, Grandeau, de Nancy, avait étudié les effets nuisibles sur les tanches des eaux résiduaires d'une soudière de Dieuze. En 1906 parut l'importante étude de de Drouin de Bouville sur *l'Assainissement des rivières* et en 1910, le *Traité de Pisciculture* de Guéniaux qui faisait ressortir toute l'importance de la question.

Paul Bert (1871) et Charles Richet (1881-1893) étudièrent plus spécialement l'action de l'eau de mer et la question de l'adaptation des poissons d'eau douce, aux eaux salines. Dernièrement, sur ce même sujet, ont paru les travaux de P. Girard, et de M^{lle} France.

Nous devons mentionner d'une façon toute spéciale les nombreuses recherches entreprises par le Professeur Léger et ses collaborateurs au Laboratoire de Pisciculture de Grenoble, travaux qui depuis 1904 n'ont pas cessé d'être poursuivis. Ils se font remarquer par leur technique expérimentale et la précision des résultats obtenus.

Pour mesurer le degré de nocivité d'une substance, Léger ne fait pas intervenir comme Weigelt « la durée de résistance » des poissons, mais il prend un autre critérium, très important à connaître au point de vue pratique, c'est « la dilution limite » ou concentration maxima que puisse supporter le poisson

pendant un temps donné sans être incommodé et sans présenter aucun trouble ultérieur lorsqu'on le remet dans une eau pure.

Nous voyons que tous ces travaux, pourtant si complets, s'attachent uniquement à étudier l'action de produits chimiques déterminés, sans faire intervenir isolément la notion d'état ionique et de pH du milieu.

Seul, Lopez-Lomba, dans sa thèse, attire l'attention sur l'intérêt de cette donnée et insiste particulièrement sur l'importance du pH comme facteur accessoire agissant, en même temps que la tension superficielle, pour modifier les conditions d'absorption par la branchie.

2 CONDITIONS GENERALES QUE DOIT REUNIR UNE EAU PROPRE A LA VIE ET A LA REPRODUCTION DES POISSONS.

Avant d'aborder l'étude détaillée de l'action des différents pH. sur divers poissons, nous rappellerons, d'une façon très brève, les conditions que doit réaliser une eau pour que les poissons puissent y vivre et s'y reproduire.

Steinmann définit en ces termes l'empoisonnement des poissons :

« Il y a empoisonnement, dit-il, lorsque, par suite des conditions de vie dans l'eau, la santé ou même la vie des poissons est mise en danger par certaines causes physiques ou chimiques. »

L'eau indispensable à la vie du poisson n'est pas uniquement l'eau répondant à la formule chimique H^2O . Pour qu'une eau de rivière soit de bonne qualité elle doit, avant tout :

1. Renfermer une *proportion normale d'oxygène*, proportion variable d'ailleurs suivant les espèces. D'après Weigelt 1 gr. de tanche consomme par heure 0 cm³ 01 d'oxygène, tandis que 1 gr. de dorade en consomme 0 cm³ 02 et même plus. D'après cet auteur également le poisson exigerait en moyenne pour un même poids et dans le même temps, 8 fois moins d'oxygène que l'homme.

La teneur habituelle d'une eau est de 7 à 8 cm³ d'oxygène environ par litre, mais peut aller beaucoup plus loin, 30 cm³ pour les eaux fortement oxygénées.

La désoxygénation d'une eau peut se faire sous l'influence de plusieurs facteurs :

La *pression atmosphérique* présente, en un lieu donné, des variations trop minimales pour que son influence puisse se faire sentir notablement sur la quantité d'oxygène dissous dans l'eau, bien que cette quantité soit fonction en partie de la tension partielle de l'oxygène dans l'air atmosphérique.

Dans les lacs des hautes montagnes, il faut admettre que l'activité physiologique de la chlorophylle de la flore verte de ces lacs supplée au manque d'oxygène par suite de la diminution de pression.

Il n'en est pas de même de la *température* dont l'action est très importante.

Le degré de solubilité des gaz dans l'eau augmente avec l'abaissement de la température alors qu'il diminue lorsque la température croît. Donc l'élévation de la température de l'eau de rivière par des déversements d'eaux résiduelles surchauffées entraîne nécessairement une diminution de la quantité d'oxygène qu'elle renferme. C'est pour cette même raison que les Salmonidés, très délicats, ne peuvent vivre que dans des eaux très oxygénées et froides, dans les cours d'eaux rapides et torrentueux des montagnes.

La température agit encore en favorisant l'action des produits toxiques. C'est donc un facteur physique très important pour la vie des poissons.

Nous devons mentionner aussi comme agent de désoxygénation de l'eau le passage d'un gaz inerte à travers cette eau. Cela se produit pour les déversements contenant des quantités notables de gaz carbonique (gaz qui n'est pas inoffensif, d'ailleurs).

Enfin, la désoxygénation de l'eau peut être la conséquence de phénomènes d'oxydation de diverses natures, fermentations, putréfactions, quand l'eau de déversement contient beaucoup de matières organiques.

2. Il est très rare qu'une eau de rivière soit entièrement dépourvue de *matières en suspension*. Mais si leur quantité augmente dans de grandes proportions, elles peuvent causer directement un préjudice aux poissons.

Minérales ou organiques, elles peuvent nuire par une action mécanique, surtout sur les animaux petits et faibles. Les œufs peuvent être envasés par le dépôt de substances insolubles et le passage des particules à travers l'appareil respiratoire peut amener le colmatage et même des lésions des branchies. De plus, quand il s'agit de substances organiques, à cette action s'ajoutent sous l'influence de la chaleur, des fermentations qui amènent la désoxygénation de l'eau.

3. L'influence des *substances solubles* dans l'eau est beaucoup plus facile à mettre en évidence et beaucoup plus importante. Toute substance minérale ou organique, soluble dans l'eau, peut devenir toxique pour les poissons lorsqu'elle atteint une certaine concentration limite à laquelle commence à se manifester sa nocivité.

Au point de vue qui nous occupe, nous pouvons en donner la classification suivante :

1. *Acides et alcalis*. — Action spécifique des ions H et O H, c'est-à-dire du pH.
2. *Poisons proprement dits*. — Action spécifique des diverses substances.

Les travaux antérieurs s'occupant presque exclusivement des poisons proprement dits, nous nous sommes proposé de traiter en détail l'action du pH sur divers poissons.

Dans une première partie, nous nous occuperons du côté physico-chimique de la question.

Après un exposé théorique succinct nous décrirons avec détails les méthodes de mesure de pH que nous avons employées, en insistant plus particulièrement sur leur intérêt pratique.

Dans une deuxième partie, nous indiquerons notre technique opératoire et les résultats que nous avons obtenus dans nos expériences.

CHAPITRE II

RAPPEL DE NOTIONS THEORIQUES SUR LE pH¹

A) Piles de concentration.

Principe. — Une lame de zinc plonge dans un voltamètre contenant une solution de sulfate de zinc. Ce métal est constitué par des ions positifs et des électrons négatifs; et au contact de la solution il a tendance à émettre des *ions positifs*. Il ne reste pas à l'état neutre mais se charge négativement. Cette émission d'ions se fait sous l'influence d'une force que Nernst a appelée : *pression de dissolution*.

Elle est limitée par :

1. La pression osmotique des ions zinc positifs existant déjà dans la solution;
2. L'existence d'un champ électrostatique, les ions positifs étant attirés vers la lame chargée négativement.

La charge négative de la lame de zinc varie donc (et par conséquent son potentiel) avec la concentration de la solution.

- | Concentration faible, $\rightarrow$ émission forte.
- | Concentration forte, $\rightarrow$ émission faible.

Prenons deux voltamètres contenant toujours du sulfate de zinc à des concentrations différentes, C₁ et C₂. Réunissons-les par un siphon contenant une solution conductrice de chlorure de potassium. Un fil métallique relie les deux lames de zinc par l'intermédiaire d'un voltamètre. Il existe une diffé-

1. Ce chapitre a été rédigé d'après les notes prises au Cours de Physique Hydrologique de M. le Doyen C. Sigalas (1932-1933).

rence de potentiel entre les deux lames de zinc puisque : $C_1 > C_2$, d'où un courant électrique qui fait dévier l'aiguille du voltmètre.

Nous avons donc constitué une pile de concentration et nous pouvons écrire :

$E = f (C_1 - C_2)$ = la valeur de la force électromotrice dépend de la différence des concentrations.

$$C_1 = C_2 \quad E = 0$$

$$C_1 > C_2 \quad E = f (C_1 - C_2)$$

Généralisation. — Cette méthode s'applique aux ions gazeux, l'hydrogène par exemple, et nous pouvons constituer la chaîne suivante :

2 lames d'hydrogène plongeant dans deux cellules avec des solutions renfermant des ions hydrogène à des concentrations différentes.

L'expérience montre qu'une électrode métallique recouverte artificiellement d'hydrogène se comporte comme une électrode d'hydrogène (lame de platine par exemple), ou de tout autre métal noble (or, palladium) platinée et saturée d'hydrogène).

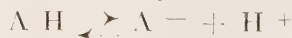
Relations de Nernst. — Nernst a établi une relation entre la force électromotrice, la température absolue et les concentrations :

$$E = 0,000\,1983\,T \log \frac{C_1}{C_2}$$

B. Acidité et alcalinité d'un milieu.

Nous savons qu'un acide se distingue par sa concentration en ions Hydrogènes H; et une base, par sa concentration en ions oxhydriles O H.

En effet, Arrhénius, formulant les lois de la dissociation ionique, a montré qu'un acide A H en solution aqueuse subit une dissociation partielle que symbolise l'égalité réversible.



Pour les bases la formule devient :



Ce qui caractérise les acides, c'est donc la présence d'ions H^+ libres; les bases, d'ions OH^- .

Plus un acide est fort, plus il est dissocié. Nous pouvons donc concevoir pour cet acide dissous deux sortes d'acidité : l'une ne dépendant que du degré de dissociation de l'acide, c'est-à-dire du nombre d'ions H^+ présents à l'état libre, nous l'appellerons *acidité actuelle*; l'autre mesurée par la méthode acidimétrique dépendant de la totalité des molécules acides dissoutes et que nous appellerons *acidité totale*. La différence entre les deux acidités sera l'*acidité potentielle*.

Pour les bases, par des considérations analogues, nous dirons que l'alcalinité actuelle dépend de la concentration en ions OH^- libres.

Appliquons maintenant au solvant, l'eau, ce que nous avons dit au sujet de la dissociation électrolytique. Nous pouvons écrire :



Il se décompose autant de molécules $H O H$, qu'il se recombine d'ions H^+ et d'ions OH^- dans le même temps lorsque le milieu est en équilibre. Assimilons les particules réparties dans la solution, autrement dit les molécules non dissociées $H O H$, les ions H^+ et les ions OH^- , aux molécules réparties dans une masse gazeuse et pour lesquelles Guldberg et Waage ont énoncé la loi d'action de masse. Désignons par V_i la vitesse d'ionisation, V_r , la vitesse de recombinaison. ($H O H$) H^+] et $[OH^-]$ le nombre de molécules grammes et d'ions grammes par litre de dissolution. Il vient :

$$V_i = K_1 (HOH)$$

$$V_r = K_2 [H^+] [OH^-]$$

K_1 et K_2 étant des constantes dépendant des conditions physiques dans lesquelles on opère (température, pression, dilution... etc...)

$$\text{Si } V_i = V_r$$

il vient : $K_1 [HOH] = K_2 [H^+] [OH^-]$

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[HOH]} = \frac{K_1}{K_2} = K_0$$

Concentration en ions hydrogène. — L'expression ci-dessus nous permet d'écrire : $[H^+][OH^-] = K_o [HOH] = \text{constante} = K$.

K étant la *constante d'équilibre* ou de *dissociation*. Elle est très faible pour l'eau. Seulement 10^{-14} environ (10^{-14} , ¹⁴ à 18° — 10^{-14} à 25° . Bigwood, *Bull. de la Soc. de chimie biol.*, janv. 1928, p. 57).

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Si nous remarquons que l'eau renferme autant d'ions H^+ que d'ions OH^- , la concentration en ions hydrogène sera égale à 10^{-7} . Le symbole $[H^+]$ prend le nom d'*indice d'hydrogène*.

Dissolvons un électrolyte dans cette eau théoriquement neutre. Il apporte au solvant les ions provenant de sa propre dissociation. Supposons qu'il apporte des ions H^+ . L'expression $[H^+][OH^-] = K$ est toujours vraie. Il faut donc que $[OH^-]$ diminue pour que l'expression reste constante.

Dès lors l'état du milieu, représenté par la concentration en ions hydrogènes, sera :

$$[H^+] > 10^{-7} \text{ lorsqu'il est acide}$$

$$[H^+] < 10^{-7} \text{ lorsqu'il est alcalin.}$$

Nous voyons que la constante du produit $[H^+][OH^-]$ nous permet d'exprimer aussi bien l'état d'alcalinité que l'état d'acidité d'un milieu par sa concentration en ions hydrogène.

C) Valeur de Sørensen. Exposant d'hydrogène ou pH.

La considération des concentrations en ions hydrogène ou indice d'hydrogène amène l'usage des puissances négatives de 10. Dans un but de commodité, principalement pour rendre possibles les représentations graphiques des variations des concentrations, Sørensen, en 1909, a proposé une notation spéciale, dite du pH. *Le pH. d'un électrolyte se définit le logarithme changé de signe de l'indice d'hydrogène.*

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

$$\text{pH} = -\log \frac{1}{[H^+]}$$

et l'état d'un milieu s'exprime ainsi :

$$\begin{aligned} \text{pH} < 7 &= \text{acidité} \\ \text{pH} = 7 &= \text{neutralité} \\ \text{pH} > 7 &= \text{alcalinité.} \end{aligned}$$

Application de la formule de Nernst.

La formule de Nernst nous donne :

$$E = 0,000\,1983\,T \log \frac{C_1}{C_2}.$$

Si on fait $C_1 = 1$ c'est-à-dire si on prend comme étalon une solution contenant 1 ion-gramme d'hydrogène par litre, il vient :

$$E = 0,000\,1983\,T \log \frac{1}{C_2},$$

$$E = 0,000\,1983\,T - \log C_2$$

$$\text{D'où } -\log C_2 = \frac{E}{0,000\,1983\,T}$$

$$\text{pH} = \frac{E}{0,000\,1983\,T}$$

D) Effet tampon.

Quand on neutralise une solution d'acide acétique par de la soude, on remarque que les variations du pH au voisinage de la demi-neutralisation sont très faibles. Fernbach et Hubert proposèrent de donner le nom *d'effet tampon* à cette résistance de variation du pH et celui de *mélanges tampons* ou *tampons* aux mélanges présentant cette propriété.

En principe, ils sont constitués :

1. Par un mélange acide faible + sel de base forte de cet acide.
2. Par un mélange base faible + sel d'acide fort de cette base.

Ce sont de telles solutions qui sont utilisées comme étalons en ionométrie colorimétrique.

CHAPITRE III

METHODES DE MESURE DU pH

Les solutions qui ont même pH ont des propriétés communes, parmi lesquelles :

1. Les électrodes d'hydrogène plongeant dans ces solutions prennent le même potentiel.

2. Les indicateurs colorés présentent une même teinte.

D'où deux méthodes de mesure du pH.

a) Méthode électrométrique ;

b) Méthode colorimétrique.

Nous étudierons tout d'abord la méthode électrométrique pour exposer ensuite plus brièvement la méthode colorimétrique.

A) Méthode électrométrique de détermination du pH.

Nous avons déjà établi la chaîne de concentration suivante :

Lame d'hydrogène.

Solution contenant un ion-gramme d'hydrogène par litre et pour laquelle on a : $C = 1$.

Solution dont on veut déterminer la concentration en ions hydrogène, c'est-à-dire dont : $C_a = [H^+]$.

Lame d'hydrogène.

Et dans ces conditions nous savons que la formule de Nernst nous permet d'écrire :

$$pH = \frac{E}{0,0001983 \bar{T}}$$

Tout se réduit donc à la recherche de E. Mais, dans la pra-

tique, il n'est pas possible de garder intacte une solution normale en ions hydrogène. En effet, une telle solution est :

Trop acide;

Diffuse trop vite à travers le siphon;

Change de titre rapidement.

Pour éviter ces inconvénients, on substitue à la cellule $C = 1$ un autre élément constant : *l'électrode au calomel*, constituée par la demi-chaine $Hg\ Cl\ Hg$ Solution de ClK et étalonnée une fois pour toutes par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Soit E , sa différence de potentiel par rapport à cette dernière. Si E' est la différence de potentiel électrode d'hydrogène solution inconnue, la force électromotrice de la pile de concentration ainsi formée sera :

$E_1 = E + E'$ ce qui nous donne :

$$E' = E_1 - E$$

or $E' = 0,000\ 1983\ T\ pH$

$$\text{donc } pH = \frac{E_1 - E}{0,000\ 1983\ T}$$

E est connu, il suffira donc de mesurer E_1 pour avoir le pH cherché.

Il n'existe pas d'appareil assez sensible pour mesurer directement cette force électromotrice. De toute façon, il faut l'opposer à un autre élément étalonné, accumulateur ou élément Weston, dont on mesurera ensuite la différence de potentiel.

Deux méthodes sont utilisées.

1. *La méthode d'opposition de Poggendorf dont nous allons donner rapidement le principe.*

2. *La méthode à lecture directe* beaucoup plus rapide, nécessitant un appareillage plus réduit et plus simple, donc plus facile à réaliser dans la pratique. Cette méthode donne dans le cas qui nous intéresse des résultats suffisamment précis.

1. Méthode d'opposition de Poggendorf.

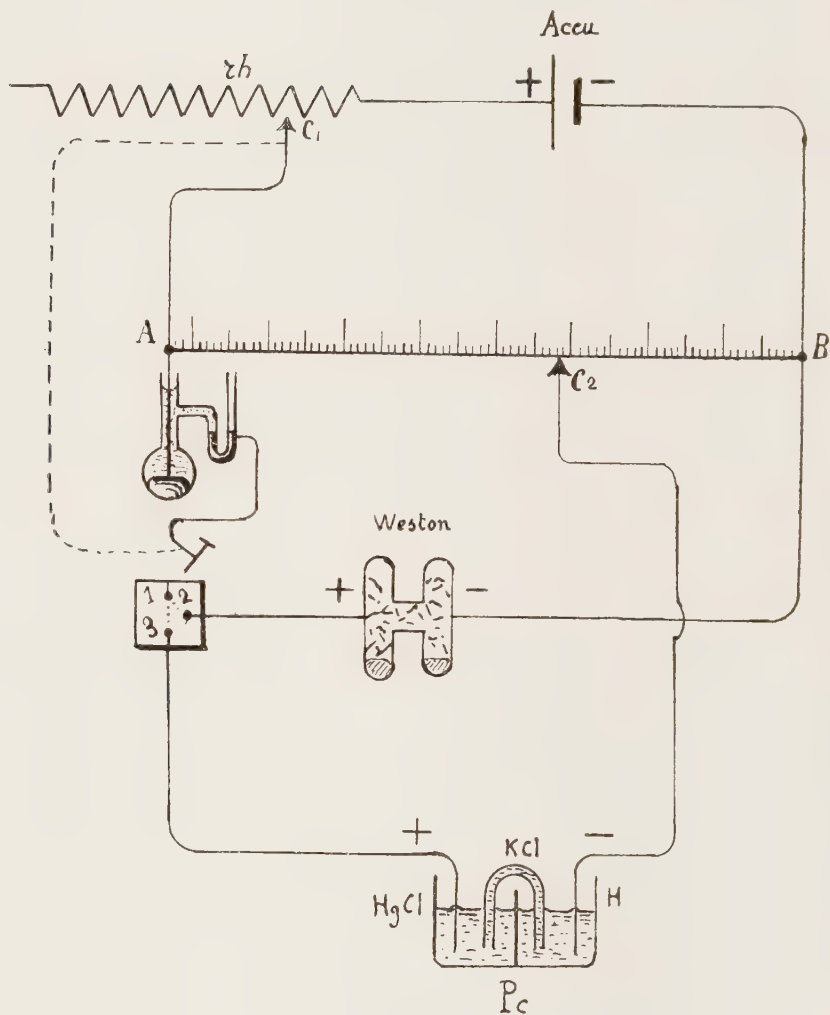


Fig. 1

L'appareil comprend : (fig. I)

une pile de concentration	électrode au calomel
	siphon de chlorure de potassium
	électrode à hydrogène

un accumulateur.

une pile étalon représentée par un élément Weston dont la force électromotrice est de 1018 millivolts.

un électromètre capillaire.

un rhéostat avec un curseur C_1 .

un interrupteur à deux connections $\left| \begin{array}{l} 1-2 \\ 1-3 \end{array} \right.$

un dispositif potentiométrique constitué par un fil AB en acier chrome nickel de 1018 mm. de long. Ce fil est tendu entre les deux bornes A et B et sur lui se déplace le curseur C_2 solidaire d'un couteau à arête tranchante.

L'opération comprend deux phases:

1. *Réglage du potentiomètre.*

En établissant la connection 1-2, *on oppose exactement la pile Weston* (elle perd sa constance si on la fait débiter trop longtemps) *à l'accumulateur.*

Pour cela on fait varier la position du curseur C_1 du rhéostat, jusqu'à ce que l'électromètre marque le zéro. A ce moment-là, entre les deux bornes A et B nous avons donc exactement 1018 millivolts de différence de potentiel et chaque millimètre du fil d'acier correspond à une chute de potentiel de 1 millivolt.

2. *Mesure de la force électromotrice de la pile de concentration.*

En établissant la communication 1-3 *on oppose la pile de concentration à la chaîne étalonnée accumulateur + rhéostat*, et on fait varier la position du curseur C_2 jusqu'au zéro de l'électromètre. Le curseur C_2 étant à n millimètres de la borne A nous avons :

$$E_1 = n \text{ millivolts.}$$

(avec une loupe, on peut même apprécier les fractions de millimètre.)

On applique alors la formule :

$$\text{pH} = \frac{E_1 - E}{0,0001983 T}$$

Sachant que :

$$E = 250 \text{ millivolts}$$

Nous avons :

$$\text{pH} = \frac{n - 250}{9,000\ 9183\ T}$$

2. Méthode à lecture directe.

Technique :

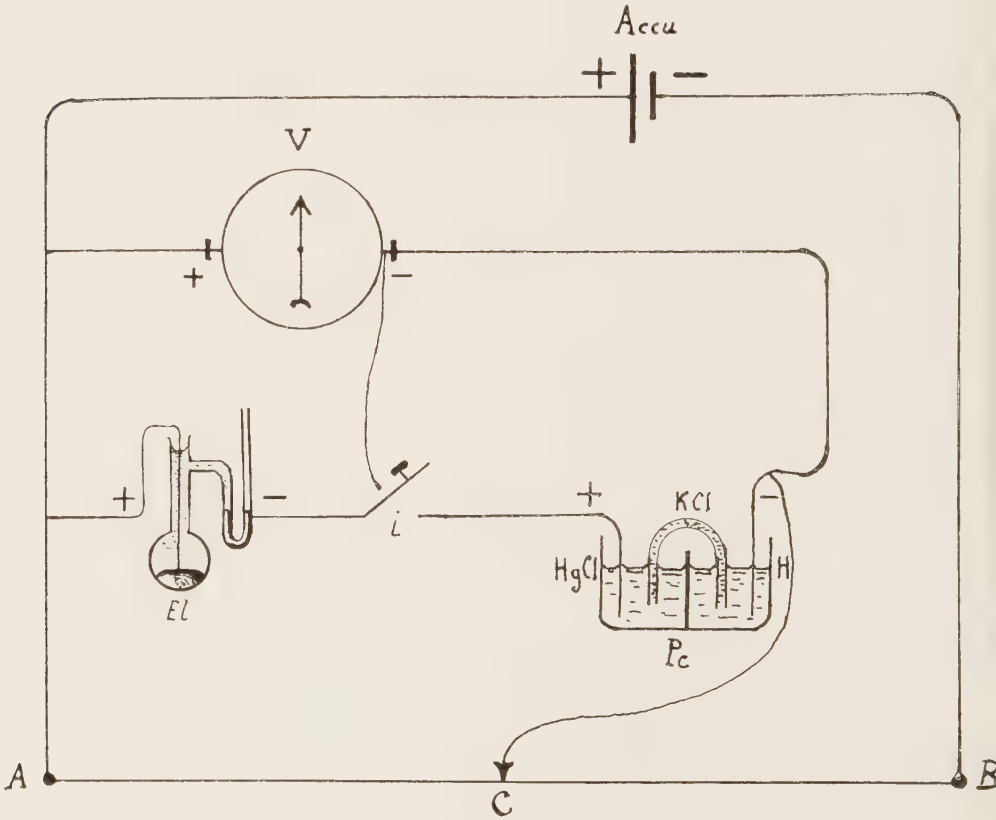


Fig. 2

L'appareil comprend toujours, comme dans le schéma précédent :

une pile de concentration constituée par la chaîne suivante:

électrode au calomel,

siphon de chlorure de potassium,

électrode à hydrogène.

un accumulateur de deux volts;

un électromètre capillaire;

un interrupteur à double contact;

un dispositif potentiométrique constitué par un fil A B tendu entre les deux bornes A et B et sur lequel se déplace un curseur à couteau C.

Nous avons de plus :

un *millivoltmètre* très sensible qui nous servira d'appareil de lecture directe.

L'opération se fait également en deux temps :

1° *Opposition de la pile de concentration à l'accumulateur.*

Baissons l'interrupteur *i*. Nous opposons ainsi pôle à pôle la pile de concentration à l'accumulateur, en faisant varier la position du curseur C du dispositif potentiométrique jusqu'à ce que l'électromètre marque le zéro.

2° *Lecture directe de la force électromotrice de la pile de concentration.*

Relevons l'interrupteur *i*, nous enlevons du circuit la pile de concentration et nous lisons directement sur le millivoltmètre la différence de potentiel entre les bornes A et C, différence de potentiel qui est égale à la force électromotrice de la pile de concentration.

APPAREILS UTILISÉS :

A. *La pile de concentration* est constituée par :

1. *Elément au calomel de Coggeshal dil de référence* (fig. III).

C'est une électrode de $\text{Cl Hg} / \text{Cl K}$ saturée.

Elle est constituée par un petit flacon à large ouverture au fond duquel est disposé le mélange $\text{Hg} - \text{Cl Hg}$. A travers le bouchon de caoutchouc qui le ferme passent deux tubes de verre. L'un est rempli de mercure, fermé à son extrémité et traversé par un fil de platine qui plonge dans le mélange de mercure et de calomel. Ce fil de platine met en relation avec l'extérieur le *pôle positif* de la pile.

Le flacon rempli exactement de chlorure de potassium saturé communique par le deuxième tube de verre qui sert de siphon, avec un petit verre à pied rempli lui aussi ce chlorure de potassium saturé qui constitue la solution de liaison.

(Pour éviter autant que possible la diffusion et l'évaporation du chlorure de potassium, il est bon de vaseliner les bords du verre.)

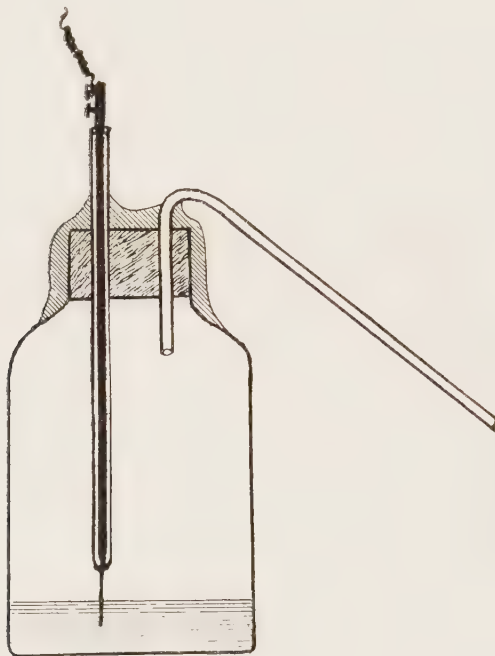


Fig. III

Pratiquement, on amalgame d'abord le fil de platine par électrolyse d'une solution à 1 % de nitrate de mercure $\text{No}^3 \text{Hg}$ à l'aide d'un accumulateur de 2 volts dont on fait passer le courant pendant une minute, le fil de platine étant relié au pôle négatif, jusqu'à ce qu'apparaisse une couche grise de mercure en gouttelettes très fines.

Pour la préparation du mélange $\text{Hg} / \text{Cl. Hg}$ on prend :

mercure pur		P E.
calomel pur		

On broie et on triture au mortier avec la solution de chlorure de potassium saturée. On décante le liquide clair, on recommence à trois reprises l'opération et on verse la bouillie

dans le flacon, lavé au préalable au dichromate sulfurique, de façon à obtenir une couche de mélange d'environ 1 cm d'épaisseur. Le calomel doit rester absolument blanc, sans coloration grisâtre.

Le flacon est ensuite rempli avec la solution de chlorure de potassium saturée et fermé hermétiquement par le bouchon de caoutchouc traversé des deux tubes.

Il faut veiller au bon amorçage de siphon et à l'absence de bulles d'air qui arrêteraient tout courant.

Pour compléter la fermeture du flacon, éviter l'évaporation et la diffusion de la solution de chlorure de potassium, on ficelle fortement le bouchon et on le recouvre d'une couche de cire, ainsi que le haut du col du flacon.

La force électromotrice de l'électrode au calomel pour le chlorure de potassium saturé est de : 0 volt 2500 à 18° (0, 2497 exactement). *On l'étalonne* avec une solution tampon d'acétate, c'est-à-dire une solution de N/10 en acide acétique + acétate de sodium, préparée avec :

HO Na N	50 cc.
CH ³ CooH /N	100 cc.
Eau distillée.....	350 cc.

de concentration $\text{pH} = 4,676$ à 18°.

(E = 517 millivolts entre 15 et 18°).

2. *Electrode d'hydrogène.*

Emploi de l'*électrode de Sørensen*.

Tout en verre dur, elle est constituée, ainsi que le montre le schéma ci-joint (fig. IV) par trois parties cylindriques. La partie centrale est fondamentale; c'est elle qui renferme l'électrode proprement dite. En effet, à travers son bouchon de verre conique, rodé, passe un fil de platine portant soudée à son extrémité inférieure, une lame rectangulaire de platine également, de 1 cm de large sur 1, 5 de long environ et qui constitue le *pôle négatif de la pile*.

La partie de droite sert à l'introduction, au moyen d'un

siphon, des liquides en expérience et à l'arrivée de l'hydrogène.

Le petit cylindre qui est en avant permet de vider l'appareil et de laisser sortir l'hydrogène. Enfin, par un tube de verre coudé avec robinet de verre, l'électrode communique à gauche avec la solution de liaison Cl K saturé.

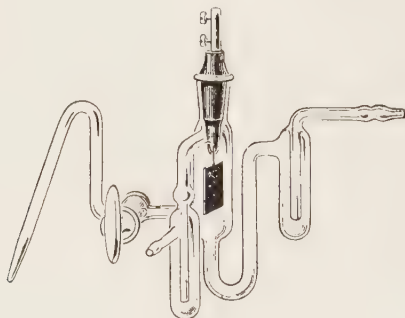


Fig. 1

Pour utiliser l'appareil :

Lorsqu'il sert pour la première fois, on le remplit d'acide sulfurique bouillant et on le lave plusieurs fois à l'eau distillée. L'électrode elle-même, est dépolie au sable fin, plongée quelques minutes dans l'eau régale chaude :



et lavée ensuite à l'eau, à l'alcool, à l'éther. Ensuite on la platine :

Platinage de l'électrode : Plonger l'électrode proprement dite (fil et lame de platine), dans un petit flacon à large ouverture contenant la solution suivante :

chlorure de platine 1%
acétate de plomb 0, 25%

La relier au pôle négatif d'un accumulateur de 4 volts dont le pôle positif est relié à un fil de platine plongeant lui aussi dans la solution platinique du flacon. Un rhéostat est intercalé dans le circuit pour régler l'intensité du courant d'électrolyse.

L'addition d'acétate de plomb au chlorure de platine a pour but d'obtenir un dépôt de platine plus poreux donc plus adsorbant. La durée de l'opération est de cinq minutes environ.

Après l'électrolyse de la solution platinique on lave très soigneusement l'électrode à l'eau distillée puis on la plonge dans un petit verre conique contenant une solution aqueuse à 10% de $\text{SO}_4 \text{H}_2$. On électrolyse pendant une dizaine de minutes, avec l'électrode toujours reliée au pôle négatif de l'accumulateur. L'hydrogène se dégage en bulles rapides à la surface du platine platiné.

Déplatinage de l'électrode : Une électrode qui sert beaucoup a besoin, en moyenne, d'être replatinée toutes les semaines. Lorsqu'on procède à un replatinage, il est nécessaire d'éliminer la mousse de platine précédente par l'électrolyse d'une solution d'acide chlorhydrique concentré, les polarités étant inversées. On platine ensuite selon la technique ci-dessus. L'électrode au repos doit toujours plonger dans de l'eau distillée si on veut la conserver un certain temps.

Dans le montage de l'appareil en nous rapportant au schéma, nous voyons que le pôle positif de la pile de concentration est en relation avec une des bornes de l'interrupteur et que le pôle négatif (électrode à hydrogène) communique, d'une part avec le curseur G et d'autre part avec le millivoltmètre.

B. Appareil producteur d'hydrogène.

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour l'obtention d'hydrogène pur.

Aux méthodes électrolytiques, compliquées et surtout très coûteuses, nous avons préféré l'emploi de l'appareil de Kipp.

On attaque du zinc en grenaille, très pur, par de l'acide sulfurique, aussi pur que possible également et dilué au 1/5. L'hydrogène ainsi produit traverse successivement trois flacons laveurs contenant : le 1^{er} une solution de permanganate de potassium à 2%; le 2^e une solution saturée de sublimé;

le 3^e de la lessive de soude à 5% pour retenir les traces de gaz carbonique.

L'hydrogène traversera enfin une colonne de coton hydrophile, avant de se rendre à l'électrode de Sørensen.

C. Appareil de zéro

C'est un *électromètre capillaire de Lippmann*, suivant le modèle de la figure ci-jointe (fig. V) Les variations du ménisque mercuriel dans le tube capillaire sont examinées à



Fig. 5

l'aide d'un petit microscope monté sur statif, en face du ménisque et qui fait fonction de viseur.

D. Dispositif potentiométrique

Nous avons constitué un pont à l'aide d'un fil en acier chrom nickel de 2/10 de millimètre de diamètre et de 1020 millimètres de longueur environ. Ce fil, monté sur une plaque rectangulaire de bois dur et sec afin d'éviter le gauchissement, est tendu entre les deux bornes A et B. La borne A est réunie au pôle positif de l'électromètre capillaire, c'est-à-dire à la grande surface du mercure. La borne B est en communication avec le pôle négatif de l'accumulateur. Sur le fil A B se déplace un curseur C à couteau de platine à arête filiforme effleurant à peine le fil. Ce curseur C est monté sur une rélette à glissière mobile entre deux rainures de la plaque rectangulaire; il est relié au pôle négatif de la pile de concentration.

E. *l'Interrupteur*

Il est du type Morse, mais à deux voies. Lorsqu'il est baissé, le courant peut aller de la pile vers l'électromètre. Lorsqu'il est levé, la pile n'est plus dans le circuit, le millivoltmètre est directement relié à l'électromètre.

MANUEL OPERATOIRE

1. *Mise en marche de l'appareil producteur d'hydrogène.*

Verser sur le zinc de l'acide sulfurique au 1/5 contenant quelques traces de sulfate de cuivre. Ouvrir lentement le robinet à dégagement de l'appareil de Kipp et attendre que la réaction soit bien amorcée.

(Si le zinc commence à être vieux, il est entouré d'une couche de sulfate de zinc qui doit être attaquée).

Ensuite, régler l'ouverture des deux robinets (appareil de Kipp et colonne de coton) de façon à avoir un dégagement régulier et assez lent. Si les réactifs sont bons, ce résultat est très facile à obtenir.

Laisser marcher quelques minutes l'appareil pour le purger d'air avant de le mettre en communication avec l'électrode de Sørensen.

2. *Remplissage de l'électrode à hydrogène avec la solution dont on veut mesurer le pH.*

On vide l'électrode de l'eau distillée qu'elle contient. Puis, le robinet en communication avec le chlorure de potassium saturé étant fermé, on introduit le liquide en expérience par la tubulure de droite en aspirant par celle qui est en avant, de façon à remplir l'électrode. On la vide et on recommence cette opération à trois reprises, pour bien laver toutes les parties de l'électrode. En dernier lieu, on aspire juste la quantité de liquide nécessaire pour que la lame de platine plonge à peine dans la solution. Il suffit ensuite de mettre l'électrode en communication avec l'appareil à hydrogène et de mettre en marche l'accumulateur.

L'hydrogène doit se dégager lentement et régulièrement dans l'électrode, à raison de 2 bulles à la seconde environ.

3. Lectures.

Si l'opération marche bien, au bout de quelques minutes, en appuyant sur l'interrupteur de Morse, nous voyons le ménisque de la colonne de mercure de l'électromètre capillaire monter ou descendre, suivant que nous poussons le curseur C tout à fait à gauche, vers la borne A, ou tout à fait à droite, vers la borne B.

A ce moment-là, pour sensibiliser et augmenter l'intensité des oscillations du ménisque, nous pouvons ouvrir le robinet de l'électrode de Sørensen. Mais il faut avoir soin de glisser par l'ouverture capillaire du tube un petit tortillon de papier de soie qui empêchera la diffusion de la solution de chlorure de potassium du verre dans l'électrode de Sørensen.

Lorsque les oscillations du ménisque mercuriel sont bien établies, nous avançons ou reculons le curseur C, de façon à diminuer progressivement leur amplitude et arriver à l'immobilité complète du ménisque.

Il ne faut appuyer sur l'interrupteur de Morse que par de petits coups légers et rapides, de façon que le courant ne passe que pendant un temps très court, pour faire des mesures exactes, la pile de concentration se polarisant très vite.

Lorsque nous sommes arrivés à l'immobilité complète du ménisque mercuriel et que cette immobilité se prolonge quelques minutes, nous lisons sur le millivoltmètre (l'interrupteur étant levé) la force électromotrice cherchée, exprimée directement en millivolts. Trois lectures en moyenne sont nécessaires.

Nous lisons en même temps, sur un thermomètre placé dans le voisinage de l'appareil, la température du moment.

En appliquant la formule générale :

$$\text{pH} = \frac{E_1 - E}{0,0001983 T}$$

on a immédiatement le pH du liquide en expérience.

En effet : E_1 , force électromotrice de la pile de concentration est obtenue par lecture directe. Les valeurs de E , force

électromotrice de l'élément au calomel et du produit 0,000 1983 T, sont données par le tableau ci-après, en fonction de la température à laquelle on opère et de la concentration en chlorure de potassium de l'électrode au calomel utilisée.

Dans ce tableau : E = A

0,000 1983 T = B

Valeurs de A (en millivolts)

T en centigrad.	Electrode au calomel Cl K N/10	Electrode au calomel Cl K saturé	Valeurs de B
15°	338.1	252.5	57.1
16°	337.9	251.7	57.3
17°	337.8	250.9	57.5
18°	337.7	250.3	57.7
19°	337.6	249.5	57.9
20°	337.5	248.8	58.1
21°	337.4	248.2	58.3
22°	337.3	247.5	58.5
23°	337.2	246.8	58.7
24°	337.0	246.3	58.9
25°	336.9	245.8	59.1
30°	336.4	243.4	60.0
37°		235.5	61.4

Causes d'insuccès. — Des arrêts dans le fonctionnement de l'appareil peuvent se produire, mais il est très facile d'y remédier, surtout lorsqu'on a bien en main son appareil.

Nous pouvons les classer ainsi pour faciliter leur recherche systématique :

1. Pannes dues à l'appareil d'hydrogène. Un débit constant et régulier est absolument nécessaire. Si l'hydrogène se dégage par soubresauts, il faut changer les réactifs, zinc et acide sulfurique, qui sont trop vieux.

2. Pannes dues à l'électrode de Strensén. Nous n'obtenons les mouvements du ménisque mercuriel de l'électromètre capillaire que dans un sens. Il monte, mais ne descend pas, quelle que soit la position du curseur C. L'électrode dans ce cas a besoin d'être replatinée après un déplatinage complet.

3. Pannes dues à de *mauvais contacts*. Avant la mise en marche de l'appareil, il est bon de vérifier tous les contacts et lorsque l'appareil est resté un certain temps au repos, cette vérification doit se faire avec le plus grand soin, les surfaces en contact seront passées à la toile émeri très fine.

Inutile de rappeler que l'accumulateur a besoin d'être rechargé de temps en temps, suivant son débit.

Nous avons dit qu'il était bon de faire trois lectures en moyenne pour chaque mesure, en n'oubliant pas de renouveler chaque fois la solution en expérience de l'électrode. A la première, le ménisque met un certain temps pour osciller 10 à 15 minutes environ, parfois plus, et le zéro s'établit lentement. Mais aux deux lectures suivantes on arrive presque instantanément au zéro de l'électromètre et les chiffres lus doivent être très voisins.

METHODE COLORIMETRIQUE DE DETERMINATION DU pH.

Un indicateur est un corps dont la couleur dépend de la concentration en ions hydrogène du milieu dans lequel il se trouve.

Parmi les méthodes colorimétriques, nous avons recherché celle qui convenait le mieux aux mesures que nous voulions faire. Il nous fallait une échelle de teintes aussi étendue que possible.

De plus, les teintes devaient être bien différenciées et susceptibles de se conserver très longtemps, cela pour nous permettre de faire des mesures certainement comparables entre elles.

Nous ne donnerons ici que le principe général de la méthode :

Un nombre de centimètres cubes déterminé, du milieu de pH. inconnu, est additionné d'une quantité très faible d'indicateur. La teinte obtenue est comparée à celles données par le même nombre de centimètres cubes, examinés sous la même épaisseur et additionnés de la même quantité d'indicateur, de milieux étalons de pH. connu. Si les étalons,

convenablement choisis ont des pH. suffisamment rapprochés, de 0,2 en 0,2 unités Sörensen par exemple, on détermine à 0,2 et 0,1 près le pH. du milieu en analyse.

La réalisation de cette méthode nécessite donc l'emploi :

1° *De solutions d'indicateurs*

2° *D'étalons de pH. déterminé.*

Les indicateurs sont très nombreux. Pour préparer leurs solutions, on emploie le mélange alcool à 90° plus eau bi-distillée. On dissout 0 gr. 10 d'indicateur dans 270 cc. d'alcool et on ajoute 230 cc. d'eau distillée.

Pour préparer cette dernière, l'eau distillée ordinaire sortant d'un alambic métallique, est distillée une première fois en milieu oxydant, en présence de V gouttes d'acide sulfurique pur et V gouttes d'une solution à 4 gr. 90 0/00 de dichromate de potassium par litre.

L'eau distillée obtenue sera distillée une seconde fois en présence de traces d'hydroxyde de baryum. On rejette les produits de tête ou de queue dans les deux opérations successives.

Tous les appareils de distillation sont en verre dur ou en Pyrex, de même que les flacons destinés à la conservation des liquides d'expérience.

Pour les solutions étalons, on utilise des solutions tampons de pH. déterminé.

Nous pouvons employer l'échelle suivante :

Echelle de pH. = 1 à pH. = 10 de 0,2 en 0,2

1. *Solutions etalons*

Préparer les solutions suivantes :

a) une solution de *Ho Na* N/5.

b) une solution N/5 de *phthalate acide de K* (40 gr. 828 0/00).

c) Une solution N/5 de *phosphate acide de K* = $\text{Po}^4 \text{H}^2 \text{K}$ (27 gr. 231).

d) Une solution double d'*acide borique* N/5 et de *Cl K* N/5 (12 gr. 405 0/00 d'acide borique séché à l'air et 14 gr. 912 *Cl K*).

e) Une solution de *Cl K* N/5 (14 gr. 912).

f) Une solution $Cl\ H\ N/5$.

Température = 20° (Clark et Lubs)

pH .				compléter
1.0	50 cc $Cl\ K\ N/5$	97.0 cc de $Cl\ H\ N/5$		à 200cc
1.2	—	64.5	—	avec H^2O
1.4	—	41.5	—	—
1.6	—	26.3	—	—
1.8	—	16.6	—	—
2.0	—	10.6	—	—
2.2	—	6.7	—	—

pH				
2.2	50 cc. phtalate acide de $K. N/5$	46.7 $Cl. H. N/5$	compléter à 200 cc. avec H^2O	
2.4	—	39.6	—	—
2.6	—	32.95	—	—
2.8	—	26.42	—	—
3.0	—	20.32	—	—
3.2	—	14.7	—	—
3.4	—	9.9	—	—
3.6	—	5.97	—	—
3.8	—	2.63	—	—

pH				
4.0	50 cc. phtalate acide de $K. N/5$	0.4 $Ho\ Na\ N/5$	compléter à 200 cc.	
4.2	—	3.7	—	—
4.4	—	7.5	—	—
4.6	—	12.5	—	—
4.8	—	17.7	—	—
5.0	—	23.95	—	—
5.2	—	29.95	—	—
5.4	—	35.45	—	—
5.6	—	39.95	—	—
5.8	—	43.0	—	—
6.0	—	45.45	—	—
6.2	—	47.0	—	—

pH

5.8	50cc. phosphate acide de K N/5	3.72	Ho Na N/5	compléter à 200 cc.
6.0	—	5.70	—	—
6.2	—	8.60	—	—
6.4	—	12.6	—	—
6.6	—	17.8	—	—
6.8	—	23.65	—	—
7.0	—	23.65	—	—
7.2	—	35.0	—	—
7.4	—	39.5	—	—
7.6	—	42.8	—	—
7.8	—	45.2	—	—
8.0	—	46.8	—	—

p. H

7.8	50 cc. acide borique N/5 Cl K N/5	2.61	Ho Na N/5	compléter à 200 cc.
8.0	—	3.97	—	—
8.2	—	5.9	—	—
8.4	—	8.5	—	—
8.6	—	12.0	—	—
8.8	—	16.3	—	—
9.0	—	21.3	—	—
9.2	—	26.7	—	—
9.4	—	32.0	—	—
9.6	—	36.85	—	—
9.8	—	40.8	—	—
10.0	—	43.90	—	—

2. Tableau des indicateurs :

Thymol sulfone phtaléine (bleu de Thymol)	pH. = 1.2 rouge
	pH. = 2.8 jaune
Tétrabromophénol sulfone phtaléine (bleu de bromophénol)	pH. = 2.8 jaune
	pH. = 4.6 bleu

Rouge de méthyle (o. carboxybenzène azodiméthylaniline)	pH. = 4.4 rouge
	pH. = 6.0 jaune
Bromocrésol pourpre (dibromocrésol sulfone phtaléine)	pH. = 5.2 jaune
	pH. = 6.8 pourpre
Bromothymol bleu (dibromothymol sulfone phtaléine)	pH. = 6.0 jaune
	pH. = 7.6 bleu
Phénol sulfone phtaléine (rouge de phénol)	pH. = 6.6 jaune
	pH. = 8.0 rouge
Crésolsulfone phtaléine (rouge de cré- sol)	pH. = 7.2 jaune
	pH. = 8.8 rouge
Thymol sulfone phtaléine (bleu de thymol)	pH. = 8.0 jaune
	pH. = 9.6 bleu
o. Crésolphtaléine (Phtaléine de l'anhy- dride phtalique)	pH. = 8.8 incolore
	pH. = 9.8 rouge

Dans nos mesures, nous avons remplacé presque toujours cette échelle colorimétrique par le matériel colorimétrique Bruère, matériel excellent d'une utilisation très facile. Nous avons pu vérifier souvent que les indications données par les échelles colorimétriques étaient identiques à celles données avec le Nécessaire Bruère.

Il comprend :

- 1 bloc comparateur;
- 1 jeu de tubes à essais en verre neutre bien calibrés destinés à recevoir les liquides à essayer.
- 1 jeu de compte-gouttes de verre neutre pour prélever l'indicateur.
- 5 flacons de solutions alcooliques convenables d'indicateurs ;

Rouge de méthyle (rose au jaune);
Vert de bromocrésol (jaune au bleu)
Bleu de bromothymol (jaune au bleu);
Rouge de phénol (jaune au rose);
Indicateur R. P. (vert au rose);

3 échelles de tubes scellés contenant les liquides colorés :

1. Indicateur R. P. pH $\left\{ \begin{array}{l} 1,2 \text{ à } 4,4 \\ 8,0 \text{ à } 9,6 \end{array} \right.$

2. Echelle double correspondant :
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{au rouge de méthyle pH} = 4,4 \text{ à } 6,0 \\ \text{au rouge de phénol p H} = 6,8 \text{ à } 8,4 \end{array} \right.$

3. Echelle double correspondant :
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{au bleu de bromothymol p H} = 6,0 \text{ à } 7,6 \\ \text{au vert de bromocrésol p H} = 3,6 \text{ à } 5,2 \end{array} \right.$

Pour déterminer le p H. d'un liquide incolore on en verse 5 cm³. dans un tube de verre neutre, on y ajoute V gouttes environ de l'indicateur choisi par un essai préalable. Il n'y a plus qu'à placer côte à côte le liquide ainsi viré et la série des tests colorés correspondants et à lire le pH cherché sur le tube qui fournit la teinte la plus rapprochée du virage.

Si le liquide à examiner est coloré, on se sert du bloc comparateur.

Toutes nos mesures ont été faites à la lumière naturelle. Il y a intérêt à opérer par un ciel lumineux.

Ces méthodes colorimétriques que nous avons employées parallèlement à la méthode physique nous ont donné des résultats qui sont loin d'avoir la précision de ceux donnés par la méthode électrométrique. En effet :

Un indicateur présente toujours une zone de virage. Pour un pH donné, il a une certaine coloration. Pour un autre pH il a une coloration différente, mais entre ces deux pH nous avons toute une gamme de teintes intermédiaires qu'un œil aussi exercé soit-il, peut avoir des difficultés à différencier.

Car le point faible de ces méthodes est le facteur physio-

logique. Apprécier une couleur, une nuance, dépend d'un coefficient tout à fait personnel.

Pour ces raisons, nous avons été obligée presque toujours de donner deux chiffres pour les résultats de la méthode colorimétrique.

D'ailleurs, quand nous arrivons aux pH. très acides, ou très alcalins, nous savons que des quantités très notables de produit ajouté amènent seulement de très faibles variations du pH. Dans ces cas-là, la méthode colorimétrique est tout à fait insuffisante. Nous l'avons même abandonnée pour les fortes alcalinités et nous donnons sous toutes réserves les résultats pour les pH. inférieurs à 2.

N. B. — Signalons encore l'appareil colorimétrique ou comparateur Hellige dans lequel les tests colorés sont constitués par des séries extrêmement étendues de disques standards. Leur conservation est parfaite et leur usage précieux, en particulier pour les examens de liquides colorés, sang, urine et pour des analyses de fer, nickel, etc.

CHAPITRE V

TECHNIQUE SUIVIE DANS NOS EXPÉRIENCES

Nous avons fait toute une série d'expériences pour déterminer l'action des différents pH. sur les poissons et nous avons été amenée à rechercher :

1° le pH. limite inoffensif

2° le pH. mortel

1. *Le pH. limite inoffensif.*

Partant de solutions acides ou alcalines très peu concentrées, c'est-à-dire dont le pH. se rapproche de la neutralité nous déterminons, en augmentant progressivement les concentrations, le *pH. limite*, soit acide, soit alcalin, pour lequel le poisson puisse résister un temps donné (par exemple 1 heure) sans que sa vie soit en danger, temps au bout duquel il aura trouvé, grâce à l'auto-épuration et à l'apport d'eau nouvelle, des eaux plus pures et, par conséquent, ne souffrira plus de l'action nocive du produit déversé.

Ce pH. limite correspond à la « dilution limite » ou « dose maxima inoffensive », définie par Léger pour toute substance toxique. Comme lui, nous pensons qu'une heure représente le temps suffisant pour que, lorsqu'il s'agit de produits déversés dans une eau faiblement courante, les poissons qui n'ont pas été sidérés par leur action, aient pu s'éloigner du foyer nocif, en même temps que cette action se trouvait de plus en plus affaiblie par l'épuration de l'eau.

Dans nos expériences, les poissons sont laissés dans les solutions de différents pH., une heure exactement. Au bout

de ce temps, les sujets plus ou moins influencés par le produit, sont replacés dans l'aquarium dans lequel ils étaient avant l'expérience. Ils doivent y reprendre leur vie normale.

Dans certains cas particuliers, il peut y avoir intérêt à se placer dans des conditions un peu différentes et à rechercher le pH. limite pour une durée de 2 heures. Ce sera le cas pour les eaux stagnantes ou à cours très lent. C'est dire l'intérêt qu'il peut y avoir à tenir compte du débit de la rivière et de la vitesse du courant.

2. *Le pH. mortel ou sûrement dangereux.*

Continuant nos expériences avec des solutions de plus en plus concentrées, nous déterminons le p. H. pour lequel au bout d'une heure le poisson trop atteint meurt, ou survit mais se trouve dans un état tellement précaire qu'il ne tarde pas à mourir.

Ce pH. mortel correspond à la dose appelée par Léger : « dose minima mortelle ». Il dépend essentiellement de la résistance individuelle des différents sujets et on ne saurait donner une fois pour toutes un chiffre rigoureusement exact pour lequel les poissons de même espèce et de même taille meurent dans le même temps.

C'est ainsi que les cyprins supportent sans danger un pH. alcalin allant jusqu'à 10.95 pour une eau non calcaire (pH. limite), et mourront sûrement pour un $\text{pH.} \geq 11.24$ (pH. mortel). Entre ces deux valeurs, selon leur résistance individuelle, certains, gravement atteints, finiront par mourir. D'autres, par contre, résisteront. C'est une « zone incertaine » douteuse, au-dessus de laquelle la nocivité est certaine et au-dessous de laquelle l'innocuité peut être affirmée.

Pour déterminer ces deux valeurs de pH. nous avons utilisé les deux tests les plus caractéristiques : le moment de la perte d'équilibre où le poisson se couche sur le flanc et celui de la mort ; mais pour le premier, il faut distinguer des tendances au déséquilibre, des pertes d'équilibre momentanées, enfin des pertes d'équilibre définitives... (C'est ce que Léger appelle : des « virages définitifs ». Pour le second, il est

souvent difficile de préciser exactement le moment de la mort. Ceci, du reste, ne modifie pas les résultats puisque le poisson est condamné.

Nous avons effectué nos recherches avec deux types principaux d'eaux courantes : *l'eau dite granitique*, de minéralisation extrêmement faible et par opposition, *l'eau dite calcaire*, plus ou moins riche en sels terreux. Les eaux calcaires additionnées de produits chimiques sont le plus souvent le siège de doubles décompositions amenant la neutralisation de tout ou partie du produit, tandis que dans les eaux dites granitiques, celui-ci conserve toute son activité.

a) *Eau dite granitique*. — Nous avons employé comme eau pure, type granitique, de l'eau distillée, aérée, dans laquelle les poissons témoins vivent très bien, sans aucun trouble, pendant un temps beaucoup plus long que celui de nos expériences. Le degré hydrotimétrique d'une telle eau est par définition 0°.

Le pH. des eaux distillées est légèrement acide. Nous avons trouvé les chiffres suivants :

Eau distillée du commerce :

<i>pH. méthode électrométrique</i>		<i>pH. méthode colorimétrique</i>
T = 20° E = 580		
A = 248,8		
B = 58,1		avec rouge de méthyle
pH. = $\frac{580 - 248,8}{58,1}$		
pH. = 5. 70		pH. = 5. 8.

N. B. — Nous avons redistillé cette eau dans un appareil en Pyrex. Son pH. n'avait pas changé

b) *Eau dite calcaire*. — Comme type d'eau calcaire, nous avons employé l'eau de la ville de Bordeaux dont le degré hydrotimétrique total est 21°, ce qui nous donne sensiblement 0 gr. 21 de $\text{Co}^3 \text{Ca}$ 0/00. Les carbonates terreux contenus

dans 1 litre de cette eau peuvent donc neutraliser 147 mgr. d'anhydride sulfurique.

Nous en avons également mesuré le pH. et obtenu les valeurs suivantes :

<i>pH. méthode électrométrique</i>	<i>pH. méthode colorimétrique</i>
$T = 20^{\circ} E = 662 \left \begin{array}{l} A = 248.8 \\ B = 58.1 \end{array} \right.$	avec bromothymol bleu
$pH. = \frac{662 - 248.8}{58.1}$	
$pH. = 7.12$	$pH. = 7.2$

Cette eau se rapproche beaucoup plus de la neutralité que l'eau distillée. Les substances minérales dissoutes qu'elle contient servent de tampons. Alors que le pH. de l'eau distillée et même bi-distillée dans des appareils en verre neutre est toujours acide.

Nous avons utilisé pour nos expériences différentes espèces de poissons de la famille des *Cyprinides*. Les *Salmonides*, très difficiles à se procurer et à conserver surtout, ont été laissés de côté. Ce sont d'ailleurs principalement des poissons de torrents aux eaux très claires et très oxygénées. Ils sont aussi très sensibles aux différences de température.

Tous les *Cyprinides* que nous avons utilisés vivaient très bien dans l'aquarium. Nous pouvons les classer en deux groupes :

1. *Les poissons rouges*. — « *Cyprinopsis* » ou « *carassius auratus* » poissons d'aquarium, très faciles à élever.

Mais par suite de leur très grande résistance, nous avons utilisé parallèlement :

2. *Les Cyprinides les plus sensibles* représentés par :

le *goujon* : (« *gobio fluviatilis* ») (des goujons de 5 à 6 cm. de long dans nos expériences).

la *loche* : (« *cobitis barbatula* ») de 5 à 6 cm. de long.

le *vairon* : (« *phoxinus loevis* ») de 4 à 5 cm. de long.

Des essais préliminaires, confirmés par toutes nos expérien-

ces, nous ont montré que ces trois espèces présentent à peu près la même sensibilité.

De plus, ayant pu nous procurer de jeunes anguilles (« *Anguilla vulgaris* ») de 10 à 12 cm. de long et âgées de trois ans environ¹, nous avons pu mettre en évidence leur exceptionnelle résistance aux pH. acides.

Le pH. limite inoffensif est donc défini d'une part pour :

1. les poissons rouges, et d'autre part pour
2. les cyprinides les plus sensibles.

Tous nos sujets ont à peu près la même taille, donc le même âge, afin d'avoir des expériences aussi comparables que possibles.

Technique opératoire. — Le poisson en expérience est placé dans une cuve en verre rectangulaire. Afin que n'intervienne pas le manque d'oxygène nous avons utilisé au moins 1 litre de solution par poisson. La température a été toujours soigneusement notée.

Pour préparer nos solutions de différents pH. nous avons employé deux liqueurs parfaitement titrées :

de l'acide sulfurique normal,

de l'hydroxyde de sodium normal

que nous avons diluées, soit avec de l'eau distillée, soit avec de l'eau calcaire.

Des expériences témoins ont été faites dans les mêmes conditions : volume égal d'eau de dilution, température, forme des cuves d'expérience...

1. N.-B. — On sait que les anguilles vont pondre dans l'Atlantique, au Sud de la mer des Sargasses, près des îles Bermudes, à plus de mille mètres de profondeur. Leurs œufs donnent naissance à de petites larves ou leptocéphales qui remontent à la surface et sont entraînées par les courants marins vers les côtes d'Europe, qu'elles mettent deux ans à atteindre. Les leptocéphales subissent une nouvelle métamorphose et se transforment en petits vers roses de 6 à 7 cms qui par une nuit de printemps bien sombre pénètrent en foule dans l'estuaire des fleuves. Ce sont les Civelles ou Pibales des Pêcheurs. Par une nouvelle métamorphose, leur peau se fonce, leur corps s'allonge, ce sont de petites anguilles de trois ans. Les unes resteront dans les étangs et les marais du littoral, ce seront les mâles, les autres remonteront les fleuves, ce seront les femelles.

(Dr Schmidt, *La vie des anguilles*),

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Acidité.

pH. 7

Emploi de l'acide sulfurique.

A. EXPERIENCES FAITES AVEC L'EAU DISTILLEE (Dhy = 0°)

Solutions employées. — Elles proviennent de la solution normale d'acide sulfurique contenant 49 gr. de SO^4H^2 par litre.

Ex. 1. $\text{SO}^4\text{H}^2 = 0,015 \ 0 \ 00$

solution préparée avec	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ cm}^3 \ 306 \ \text{SO}^4\text{H}^2 + \text{eau distillé} \\ \text{q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3. \\ 306 \text{ cm}^3 \ \text{SO}^4\text{H}^2 \ \text{N}/1000 + \text{eau} \\ \text{distillée q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3 \end{array} \right.$
ou bien	

pH méthode électrométrique	$\left \begin{array}{l} \text{pH méthode colorimétrique} \\ \text{avec Indicateur R. P.} \\ \text{du nécessaire Bruère :} \\ \text{pH.} = \mathbf{4.0} \end{array} \right.$
T = 17°; E = 472	
$\left \begin{array}{l} \text{A} = 250.9 \\ \text{B} = 57.5 \end{array} \right.$	
$\text{pH.} = \frac{\text{E} - \text{A}}{\text{B}} = \frac{472 - 250.9}{57.5}$	
pH. = 3.84	

I goujon. — Le poisson présente d'abord une période de grande agitation, puis, peu à peu, il se calme et reste immobile au fond de la cuve. Au bout d'une heure, remis dans l'eau pure, il semble reprendre sa vie normale et survit très bien.

1 loche. — Le poisson semble assez atteint par la solution, néanmoins, dans l'eau pure, il se remet très bien.

1 cyprin. — Est très peu influencé par la solution.

Exp. 2.

$$SO^4H^2 = 0,020 \text{ } 0/00$$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ cm}^3 \text{ } 4081 \text{ de } SO^4H^2 \text{ N} + \text{eau} \\ \text{distillée q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3 \end{array} \right.$
 ou $\left\{ \begin{array}{l} 408 \text{ cm}^3 \text{ } 1 \text{ de } SO^4H^2 \text{ N} / 1000 + \\ \text{eau distillée q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3 \end{array} \right.$

<i>pH. méthode électrométrique</i>	<i>pH méthode colorimétrique</i>
$T = 17^\circ; E = 448 \left \begin{array}{l} A = 250.9 \\ B = 57.5 \end{array} \right.$	
$pH. = \frac{448 - 250.9}{57.5}$	avec Indicateur R. P.
$pH = 3.42$	$pH = 3.5 \text{ à } 3.6$

1 goujon. — Il présente plusieurs crises d'agitation légère. Puis vers la 40^e minute, il reste immobile sur le flanc. La respiration devient très lente. Sa peau semble plus terne. Il meurt vers la fin de l'heure.

1 loche. — Le poisson est d'abord très agité. Il présente une tendance au déséquilibre dès la 15^e minute. Sur le flanc au bout de 30 minutes, il respire très lentement et meurt vers la 40^e minute.

1 vairon. — Le poisson semble fortement incommodé. Il présente d'abord une agitation très vive et essaie de fuir. Ensuite, vient au bout d'une demi-heure une période d'abattement. Les opercules sont largement ouverts et très rouges. La respiration est lente et saccadée jusqu'à la fin de l'heure. Le poisson, très éprouvé, meurt le lendemain après une longue agonie.

1 cyprin. — Le poisson très agité au début de l'expérience, se calme et semble s'adapter à la solution. Il survit très bien lorsqu'on le remet dans l'eau pure au bout d'une heure.

Exp. 3. $SO^4H^2 = 0,030 \ 0/00$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ cm}^3 \text{ } SO^4H^2 \text{ N} + \text{eau distillée} \\ \text{q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3 \end{array} \right.$
 ou $\left\{ \begin{array}{l} 612 \text{ cm}^3 \text{ } SO^4H^2 \text{ N}/1000 + \text{eau} \\ \text{distillée q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3 \end{array} \right.$

<i>pH. méthode électrométrique</i>	<i>pH. méthode colorimétrique</i>
T = 19°; E = 430	A = 249.5
	B = 57.9
pH = $\frac{430 - 249.5}{57.9}$	Avec Indicateur R. P.
pH = 3.11	pH = 3.2

1 *goujon*. — Dès les premières minutes, apparaît une période d'agitation et vers la 25^e minute, une tendance au déséquilibre, mais le poisson se redresse, pour retomber sur le flanc vers la 30^e minute. Il nage un peu sur le dos. Ses opercules sont très ouverts. Il se redresse et retombe plusieurs fois. La respiration se ralentit. Il présente encore quelques soubresauts et frémissements vers la 40^e minute et la mort survient au bout de 45 minutes.

1 *vairon*. — Le poisson présente toujours les mêmes symptômes. Au bout d'une heure, il se couche brusquement sur le flanc et meurt dans l'eau pure quelques instants après.

1 *cyprin*. — Le poisson semble assez affecté par la solution. Il présente des mouvements désordonnés suivis d'une période d'abattement. Il respire difficilement, les opercules sont très ouverts. Mais au bout d'une heure, il se remet très rapidement dans l'eau pure.

Exp. 4 $SO^4H^2 = 0,49 \ 0/00$

solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ cm}^3 \text{ } SO^4H^2 \text{ N} + \text{eau distillée} \\ \text{q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3. \end{array} \right.$
 ou $\left\{ \begin{array}{l} 1000 \text{ cm}^3 \text{ } SO^4H^2 \text{ N}/1000 \end{array} \right.$

<i>pH. méthode électrométrique</i>	<i>pH. méthode colorimétrique</i>
$T = 19^{\circ}; E = 420$	
$A = 249.5$ $B = 57.9$	
$pH = \frac{420 - 249.5}{57.9}$	avec Indicateur R. P.
pH = 2.94	pH = 3.0 à 3.1

1 *cyprin*. — Pendant les 15 premières minutes le poisson essaie de fuir. Il tourne autour de la cuve comme cherchant une issue. Il semble très agité. Puis peu à peu il présente des périodes d'abattement. Les opercules s'ouvrent largement, la respiration devient saccadée. A partir de la 45^e minute il se couche plusieurs fois sur le flanc, mais se redresse brusquement. Au bout de 60 minutes, remis dans l'eau pure, il meurt deux heures après.

Exp. 5 $SO^4H^2 = 0.060 \text{ 0/00}$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ cm}^3 \text{ 224 } SO^4H^2 \text{ N} + \text{eau distillée} \\ \text{q. s. p. 1000 cm}^3 \end{array} \right.$
ou $\left\{ \begin{array}{l} 1224 \text{ cm}^3 \text{ } SO^4H^2 \text{ N/1000} \end{array} \right.$

<i>pH méthode électrométrique</i>	<i>pH méthode colorimétrique</i>
$T = 19^{\circ}; E = 400$	
$A = 249.5$ $B = 57.5$	
$pH = \frac{400 - 249.5}{57.5}$	avec Indicateur R. P. Bruère
pH = 2.60	pH = 2.8 à 2.9

1 *cyprin*. — Le poisson est sur le flanc au bout de trois quarts d'heure. Il se redresse par brusques sursauts, mais il reste définitivement immobile au bout de 55 à 60 minutes. Il meurt dans l'eau pure en moins d'une heure.

Exp. 6 $SO^4H^2 = 0.10 \text{ 0/00}$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ cm}^3 \text{ 04 } SO^4H^2 + \text{eau distillée q.} \\ \text{s. p. 1000 cm}^3 \end{array} \right.$

<i>pH méthode électrométrique</i>	<i>pH méthode colorimétrique</i>
$T = 21^{\circ}; E = 388$ $\left \begin{array}{l} A = 248.2 \\ B = 58.3 \end{array} \right.$ $pH = 388 - \frac{248.2}{58.3}$ $pH = \mathbf{2.39}$	 avec Indicateur R. P. Bruère $pH = \mathbf{2.6}$

1 *goujon*. 1 *loche*. — Ils sont sur le flanc vers la 16^e minute et la mort survient au bout de 25 minutes.

1 *anguille*. — Elle résiste très bien.

Exp. 7. $SO^4H^2 = 0,15 \ 0/00$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ cm}^3 \text{ } 06 \text{ } SO^4H^2 \text{ N} + \text{eau dis-} \\ \text{tillée q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3. \end{array} \right.$

<i>pH méthode électrométrique</i>	<i>pH méthode colorimétrique</i>
$T = 21^{\circ}; E = 375$ $\left \begin{array}{l} A = 248.2 \\ B = 58.3 \end{array} \right.$ $pH = 375 - \frac{248.2}{58.3}$ $pH = 2.17$	 avec Indicateur R. P. $pH = \mathbf{2.4 \text{ à } 2.5}$

1 *goujon*. 1 *loche*. — Sur le flanc vers la 15^e minute, mort réelle : au bout de 20 minutes pour le goujon, 18 minutes pour la loche.

1 *anguille*. — Résiste très bien.

Exp. 8. $SO^4H^2 = 0,20 \ 0/00$

solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ cm}^3 \text{ } 08 \text{ } SO^4H^2 \text{ N} + \text{eau dis-} \\ \text{tillée q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3. \end{array} \right.$

<i>pH méthode électrométrique</i>	<i>pH méthode colorimétrique</i>
$T = 23^{\circ}; E = 362; A = 246.3$ $B = 58.9$ $pH = \frac{362 - 246.3}{58.9}$ pH = 1.96	avec Indicateur R. P. pH = 2.3

1 *goujon*. — Il essaie de fuir par bonds désespérés puis retombe brusquement. Il vient respirer à la surface, le corps vertical, mais sur le flanc vers la 12^e minute, il meurt vers la 18^e minute.

1 *loche*. — Le poisson présente une tendance au déséquilibre vers la 10^e minute. Mort en moins de 18 minutes.

1 *anguille* (très petite, 7 cm. de long). — Elle essaie de fuir en montant le long des parois de la cuve; la tête hors de l'eau, elle reste longtemps immobile. Sa peau se détache par lambeaux. Remise dans l'eau pure au bout d'une heure, elle y meurt en moins de 15 minutes.

Exp. 9. $SO^4H^2 = 0,030\ 0/00$

solution préparée avec (6 cm³ 12 SO⁴H² N + eau distillée
 (q. s. p. 1000 cm³.

<i>pH méthode électrométrique</i>	<i>pH méthode colorimétrique</i>
$T = 23^{\circ} E = 355; A = 246.3$ $B = 58.9$ $pH = \frac{355 - 246.3}{58.9}$ pH = 1.84	avec Indicateur R. P. pH = 2.0 à 2.2

1 *goujon*. — Il présente de violents soubresauts, mais il retombe vite sur le flanc. Ses opercules sont agités de tremblements rapides. Il meurt en 15 minutes.

1 *loche*. — Au début l'action du pH se manifeste toujours par une vive agitation. Le poisson se couche sur le flanc au bout de 12 minutes et meurt quelques minutes après.

1 *anguille*. — Elle reste immobile, la tête hors de la solution en essayant de s'échapper en montant le long des parois. Si on la fait retomber, elle ne bouge plus. Ses branchies sont très rouges. Sa peau tombe. Elle semble gravement atteinte par la solution, mise dans l'eau pure elle revient peu à peu à son état normal.

Exp. 10 :

$$SO^4H^2 = 0,350/00$$

solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 7 \text{ cm}^3 \text{ } 14 \text{ So}^4 \text{ H}^2 \text{ N} \\ + \text{ eau distillée q. s. p. } 1.000 \text{ cm}^3. \end{array} \right.$

<i>pH méthode électrométrique</i> T = 23° E = 341 A = 246.3 B = 58.9 $pH = \frac{341 - 246.3}{58.9}$ pH = 1.60	}	<i>pH. méthode colorimétrique</i> avec Indicateur R. P. Bruère (très difficile à déterminer) environ 1.8 à 1.9
---	---	--

1 *anguille*. — Toujours les mêmes symptômes. Elle essaie de fuir puis reste parfaitement immobile jusqu'à la fin de l'heure, et elle résiste très bien, bien que sa peau tombe entièrement.

Réflexions

Il ressort de ces expériences qu'une solution d'acide sulfurique dans de l'eau distillée, même de très faible concentration, est très toxique pour les loches, les vairons, les goujons.

Résultats antérieurs : Léger avait déjà remarqué que les vairons étaient beaucoup plus sensibles à son action que les truites. Ses chiffres sont les suivants :

$$\text{dilution limite} = \left\{ \begin{array}{l} 0,03 \text{ } 0/00 \text{ pour les Salmonides.} \\ 0,02 \text{ } 0/00 \text{ pour les Cyprinides.} \end{array} \right.$$

Résultats personnels : Nos résultats sont un peu différents,

légèrement inférieurs pour les Cyprinides les plus sensibles, alors que les poissons rouges sont beaucoup plus résistants.

Le **pH limite inoffensif** pour les *loches*, *goujons*, *vairons*... est de 3. 86 correspondant à une dilution limite de 0, 015 0/00.

Le **pH limite inoffensif** pour les *cyprins* est de 3. 11 correspondant à une dilution limite de 0.030/00.

Le **pH mortel** est de :

3.42 pour les *goujons*, *loches*, *vairons*, correspondant à une dose minima mortelle de 0,02 0/00.

2.94 pour les *cyprins*, correspondant à une dose minima mortelle de 0. 040 0/00.

Les anguilles sont extrêmement résistantes puisque des doses dix fois plus fortes d'acide sulfurique réussissent difficilement à les tuer. L'acidité fait tomber leur peau entièrement. Mais remises dans l'eau pure elles s'enfouissent dans le sable de l'aquarium jusqu'à apparition d'une nouvelle peau et ne sortent que pour prendre leur nourriture.

Six mois encore après les expériences elles vivaient normalement dans l'aquarium.

Nous devons noter cependant que, bien que ne mourant pas, elles sont gravement atteintes par les solutions les plus concentrées et surtout que nous avons eu la mort d'un des sujets, moins résistant; nous pouvons bien conclure que pour les *jeunes anguilles* de 10 cm. de long, la dilution limite à laquelle nous pouvons faire agir l'acide sulfurique est de 0.15 0/00 avec un **pH limite inoffensif** de 2. 17.

Au-dessous de ce pH la plupart des sujets, bien que très atteints, résisteront, mais les autres plus faibles, mourront.

Pour les *goujons*, les *loches* et les *vairons*, il est intéressant de noter une certaine constance des symptômes qui précèdent la mort. On observe d'abord une période d'agitation plus ou moins vive suivant la dose; puis des périodes de rémission et de prostration coupées de soubresauts jusqu'à

ce que le poisson se couche définitivement sur le flanc et meure insensiblement.

Steinmann, dans sa *Toxicologie des poissons* donne une description très détaillée de ces divers symptômes.

1. *agitation* par suite de l'excitation de la sensibilité par l'acidité;
2. *fatigue*, lassitude. Les poissons (truite) nagent à la débandade;
- 3° *tendance au déséquilibre* avec hypo-excitabilité, tandis que la respiration devient plus lente et le *poisson meurt asphyxié*.

Ce même auteur a trouvé des traces d'acide sulfurique sur les branchies des poissons bien longtemps après leur mort, même après de nombreux lavages à l'eau pure.

Ces divers symptômes se retrouvent d'ailleurs dans les expériences suivantes :

B) EXPERIENCES FAITES AVEC DE L'EAU CALCAIRE (D^{hy} = 21°)

Solutions employées. — Elles proviennent de la solution normale d'acide sulfurique diluée avec de l'eau de la ville de Bordeaux.

Exp. 1 :

$$\text{So}^4\text{H}^2 = 0,15 \text{ 0/00}$$

Solution préparée avec $\left. \begin{array}{l} 3 \text{ cm}^3 \text{ 06 So}^4 \text{ H}^2/\text{N} \\ + \text{ eau calcaire q. s. p. } 1.000 \text{ cm}^3 \end{array} \right\}$

pH méthode électrométrique	pH colorimétrique
$\begin{array}{l} \text{T} = 16^\circ \text{ E} = 580 \\ \text{A} = 251.7 \\ \text{B} = 57.3 \\ 580 - 251.7 \\ \text{pH} = \frac{\quad}{57.3} \\ \text{pH} = 5.74 \end{array}$	avec rouge de méthyle. pH = 5.6 à 5.8

1 *loche*. — Le poisson reste immobile au fond de la cuve. Il semble respirer plus difficilement. Vers la 40^e minute, apparaît une courte période d'excitation. Dans l'eau pure au bout d'une heure, il se remet très bien.

1 *cyprin*. — Le poisson supporte la solution sans aucune gêne et vit normalement.

Exp. 2.

$$SO^4H^2 = 0, 20 \ 0/00$$

solution préparée avec $\left. \begin{array}{l} 4 \text{ cm}^3 \text{ } 08 \text{ } SO^4 \text{ } H^2 \text{ } N \\ + \text{ eau calcaire q. s. p. } 1.000 \text{ cm}^3. \end{array} \right\}$

Méthode électrométrique	Méthode colorimétrique
T = 16°; E = 435 $\left\{ \begin{array}{l} A = 251.7 \\ B = 57.3 \end{array} \right.$	Avec Indicateur R. P. Bruère
pH = $\frac{435 - 251.7}{57.3}$	
pH = 3.22	pH = 3.4 à 3.5

1 *loche*. — Une période d'agitation apparaît au bout de 30 minutes, puis le poisson a tendance à perdre son équilibre. Les branchies sont plus rouges. Il est sur le flanc au bout de 40 minutes, mais il se redresse assez rapidement et essaie de fuir. Dans l'eau pure, il se remet assez bien.

1 *cyprin*. — Le poisson semble assez atteint par la solution, mais remis dans l'eau pure, il vit normalement.

Exp. 3.

$$SO^4H^2 = 0.25 \ 0/00$$

Solution préparée avec $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ cm}^3 \text{ } SO^4 \text{ } H^2 \text{ } N + \text{ eau} \\ \text{calcaire q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3. \end{array} \right\}$

pH méthode électrométrique	pH méthode colorimétrique
T = 20° E; = 415 $\left\{ \begin{array}{l} A = 248.8 \\ B = 58.1 \end{array} \right.$	Avec Indicateur R. P.
pH = $\frac{415 - 248.8}{58.1}$	pH = 2.9 a à 3.0
pH = 2.86	

1 *loche*. — On remarque une agitation violente dès la 4^e minute avec tendance au déséquilibre. Le poisson est sur le flanc. Il se redresse par moments pour retomber après quelques soubresauts violents. Au bout d'une heure, remis dans l'eau pure, il meurt sur le flanc une dizaine de minutes après.

1 *cyprin*. — Le poisson, après une heure de séjour dans le liquide, remis ensuite dans l'eau pure, meurt en quelques heures.

Exp. 4.

$$SO^4H^2 = 0,30 \text{ } 0/00$$

solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ cm}^3 \text{ } 12 \text{ } SO^4H^2 \text{ N} + \text{eau} \\ \text{calcaire q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3. \end{array} \right.$

pH. méthode électrométrique

pH. méthode colorimétrique

$$T = 16^{\circ}; E = 405 | A = 251.7$$

$$| B = 57.3$$

$$pH = \frac{405 - 251.7}{57.3}$$

$$pH = 2.70$$

Avec Indicateur R. P.

$$pH = 2.8 \text{ à } 2.9$$

1 *cyprin*. — Le poisson très agité est sur le flanc au bout de 45 minutes, mais il se redresse plusieurs fois par brusques sursauts. Il essaie de respirer à la surface, mais retombe aussitôt. Au bout d'une heure, on le remet dans l'eau pure sans qu'il présente la moindre résistance. Il reste couché sur le flanc et meurt une dizaine de minutes après.

Réflexions.

Dans toutes ces expériences faites avec de l'eau calcaire nous devons noter que notre eau de dilution dont le degré hydrotimétrique total est de 21^o renferme par litre une quantité de sels terreux neutralisant en chiffres ronds 0 gr. 20 d'acide sulfurique. Il en résulte donc que toutes les dilutions supérieures à 0,20 % exerceront sur le poisson une action complexe due :

1° *A l'influence de l'acide libre* (action propre de l'acide sulfurique, ainsi que nous venons de l'étudier avec l'eau distillée).

2° *A l'influence des produits de réaction* de l'acide sulfurique sur les sels contenus dans l'eau, surtout de l'*acide carbonique* dont l'action fâcheuse et rapide sur les poissons est bien connue.

Pour les dilutions inférieures à 0 gr. 20 0/00, nous n'aurons que l'action nocive de ces produits de réaction mais nous pouvons tout de même constater des troubles très nets et très rapides. Il résulte de là que des déversements acides peuvent rendre une eau nocive sans que pour celà celle-ci montre de réaction nettement acide.

En effet, nos conclusions sont les suivantes :

Exp. 1. — Pour les solutions d'acide sulfurique à 0,15 0/00 dans l'eau calcaire il n'y a pas d'acidité libre (en $\text{SO}^4 \text{H}^2$). Les poissons supportent très bien la solution, mais ils présentent de légers symptômes d'intoxication dus probablement à l'acide carbonique résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les carbonates de l'eau.

Exp. 2. — Pour la solution d'acide sulfurique à 0,20 0/00 dans l'eau dite calcaire, nous ne trouvons que des traces imperceptibles d'acide sulfurique libre, qui ajoutent leur action à celle des produits de la double décomposition. Les poissons sont plus atteints, mais néanmoins supportent assez bien la solution.

Exp. 3. — Pour la solution d'acide sulfurique à 0,25 0/00 dans l'eau calcaire employée, nous avons 0 gr. 05 0/00 d'acide sulfurique libre. Cette solution est nettement toxique, ce qui correspond bien aux chiffres trouvés pour les solutions d'acide sulfurique dans l'eau distillée. Il en est de même, à plus forte raison, pour la solution d'acide sulfurique à 0,30 0/00 qui correspond à 0,10 0/00 d'acide libre.

Résultats personnels. — En raison de la faible et éphémère action de la solution à 0,15 0/00 nous admettrons donc :

Que pour les *Cyprinides* les plus sensibles la dilution limite de l'acide sulfurique dans une eau calcaire dont le degré hydrotimétrique est de 21° est de 0,15 0/00 ce qui correspond à un *pH limite inoffensif* de 5.74.

Pour les *Cyprinides* plus résistants, cette dilution limite peut être reculée jusqu'à 0,20 0/00 avec un *pH limite inoffensif* de 3.22.

Résultats antérieurs. — Nos résultats concordent exactement avec ceux de Léger. La dilution limite pour lui également est de 0,15 0/00. Son eau calcaire d'ailleurs a une composition très voisine de celle que nous avons employée, puisque son degré hydrotimétrique total est de 22°.

Dans l'action exercée par les solutions inférieures à 0,20 0/00 il faut faire entrer en ligne de compte l'influence fâcheuse de l'acide carbonique mis en liberté. En effet, en présence d'une eau calcaire, l'acide sulfurique va d'abord décomposer les carbonates alcalins et mettre en liberté le gaz carbonique, produit qui n'est pas inoffensif pour les poissons. La décomposition des carbonates de chaux et de magnésie contenus dans un litre d'eau dont le degré hydrotimétrique est de 21° exige sensiblement, comme nous l'avons déjà dit, 0 gr. 20 d'acide sulfurique et met en liberté 0 gr. 09 0/00 de gaz carbonique qui vont se dissoudre et s'ajouter à la minime quantité de ce gaz existant déjà dans l'eau à l'état naturel. Or, nous savons d'après les recherches très complètes de Weigelt que déjà à la dose de 0 gr. 10 et même 0 gr. 075 0/00 le gaz carbonique exerce très rapidement sur la truite une action fâcheuse, alors que la loche résisterait à des solutions de 2 0/00; mais cette résistance est exceptionnelle.

Il n'en est pas moins à retenir qu'une dose d'acide largement neutralisée par les carbonates de l'eau calcaire peut encore produire des influences fâcheuses sur le poisson.

Le tableau suivant résume nos résultats relatifs aux :

pH < 7 :

		Eau distillée	SO ⁴ H ² 0/00	Eau calcaire	SO ⁴ H ² 0/00
<i>p H limite inoffensif</i>	Cyprinides les plus sensibles.....	3.86	0.015	5.74	0.15
	Poissons rouges...	3.11	0.020	3.22	0.20
<i>p.H. mortel ou sûrement dangereux</i>	Cyprinides les plus sensibles.....	3.42	0.020	3.22	0.20
	Poissons rouges...	2.94	0.046	2.90	0.25

II. Alcalinité pH > 7.

Emploi d'Hydroxyde de Sodium.

Solutions utilisées :

Elles proviennent de la solution normale d'hydroxyde de Sodium soigneusement titrée à 40 gr. 0/00.

A. *Expériences faites avec de l'eau distillée* (Dhy 0°)

Exp. 1. $HO Na = 0,015 \text{ 0/00}$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ cm}^3 \text{ 375 HO Na N} + \text{eau distillée} \\ \text{q. s. p. 1.000 cm}^3. \end{array} \right.$
ou $\left\{ \begin{array}{l} 375 \text{ cm}^3 \text{ HO Na N/1.000} + \text{eau} \\ \text{distillée q. S. p. 1.000 cm}^3. \end{array} \right.$

p H méthode électrométrique | *p H méthode colorimétrique*

T = 20°; E = 840	A = 248.8	avec Indicateur R. P. Bruère
	B = 58.1	
pH = $\frac{840 - 248.8}{58.1}$		
pH = 10.17		pH = 9.6

1 goujon — 1 vairon : Les poissons présentent de très légers malaises, une agitation passagère, mais pas de tendance au déséquilibre. Remis dans l'eau pure, au bout d'une heure, ils vivent normalement.

Exp. 2. $HO\ Na = 0,020\ 0/00$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 0\text{ cm}^3\ 5\ HO\ Na\ N + \text{eau distillée} \\ \text{q. s. p. } 1.000\text{ cm}^3. \\ \text{ou } 500\text{ cm}^3\ HO\ Na\ N/1.000 + \text{eau} \\ \text{distillée q. s. p. } 1.000\text{ cm}^3. \end{array} \right.$

<i>pH méthode électrométrique</i> $T = 20^\circ; E = 852$ $A = 248.8$ $B = 58.1$ $pH = \frac{852 - 248.8}{58.1}$	<i>pH méthode colorimétrique</i> Avec Indicateur R. P., le pH est nettement supérieur à 9.6 dernier étalon de la gamme colorimétrique Bruère.
---	---

$pH = 10.38.$

1 *goujon*. — Le poisson présente une période d'agitation dès les premières minutes, avec bonds désordonnés. Les barbillons deviennent légèrement rouges à la base. Dans l'eau pure, au bout d'une heure, le poisson semble se remettre mais meurt le lendemain.

1 *vairon*. — Nous observons une légère agitation vers la 40^e minute, puis une tendance au déséquilibre vers la 50^e minute. Le tour de la bouche se congestionne légèrement. Mais au bout d'une heure, remis dans l'eau pure, il survit très bien.

1 *cyprin*. — Le poisson supporte assez bien la solution. Il exécute parfois de curieux mouvements de recul comme s'il fuyait devant un obstacle. Dans l'eau pure, après une heure d'expérience, il survit très bien.

Exp. 3. $HO\ Na = 0,03\ 0/00$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 0\text{ cm}^3\ 75\ HO\ Na\ N + \text{eau distillée} \\ \text{q. s. p. } 1.000\text{ cm}^3. \\ 750\text{ cm}^3\ N/1.000 + \text{eau distillée} \\ \text{q. s. p. } 1.000\text{ cm}^3. \end{array} \right.$

pH. méthode électrométrique

$$T = 20^{\circ} \quad E = 865 \quad \left\{ \begin{array}{l} A = 248.8 \\ B = 58.1 \end{array} \right.$$

$$pH = \frac{865 - 248.8}{58.1}$$

$$pH = 10.60.$$

1 *goujon*. — Le goujon reste calme. Sa respiration semble un peu plus rapide. Remis dans l'eau pure au bout d'une heure, il revient, semble-t-il, à son état normal, mais il meurt dans une dizaine d'heures.

1 *vairon*. — Le poisson présente les mêmes symptômes que pour la dilution inférieure, mais ils sont plus marqués. Il prend parfois la position verticale et tourne sur lui-même. Toujours apparaît la congestion de la base des nageoires et de la bouche. Le poisson est sur le flanc à la 40^e minute et meurt vers la 50^e après quelques soubresauts.

1 *cyprin*. — Le poisson est très agité au début, mais il s'accoutume assez rapidement, se tient immobile au fond du bassin et survit à l'expérience.

Exp. 4. $HO-Na = 0,04 \text{ } 0/00.$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ cm}^3 \text{ HO-Na N} + \text{eau distillée} \\ \text{q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3 \\ \text{ou } 1000 \text{ cm}^3 \text{ HO-Na N}/1000 \end{array} \right.$

pH méthode électrométrique

$$T = 20^{\circ} \quad E = 885 \quad \left| \begin{array}{l} A = 248.8 \\ B = 58.1 \end{array} \right.$$

$$pH = \frac{885 - 248.8}{58.1}$$

$$pH = 10.95$$

1 *vairon*. — D'abord, période de grande agitation, le poisson fait des bonds violents au-dessus de la solution. La respiration devient rapide. Les opercules s'ouvrent largement et

très vite. Le sang apparaît à la base des nageoires, autour de la bouche et sur les branchies.

Il est sur le flanc en 15 minutes et meurt vers la 30^e.

1 *cyprin*. — Le poisson passe par des alternatives de violente agitation et des périodes de calme plus longues. A partir de la 30^e minute, il reste immobile au fond de la cuve. Mais après une heure d'expérience, il se remet rapidement dans l'eau pure.

Exp. 5. $HO Na = 0,05 \ 0/00$

Solution préparée avec $\left| \begin{array}{l} 1 \text{ cm}^2 \ 5 \text{ HO Na N} + \text{eau distillée} \\ \text{q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3 \end{array} \right.$

pH électrométrique

$$\begin{array}{cc|c} T = 20^\circ & E = 902 & \left| \begin{array}{l} A = 248.8 \\ B = 58.1 \end{array} \right. \end{array}$$

$$pH = \frac{902 - 248.8}{58.1}$$

$$pH = 11.24$$

1 *cyprin*. — Le poisson éprouve toujours les mêmes maux, mais plus accentués. Il semble assez atteint ; néanmoins, remis dans l'eau pure au bout d'une heure, il revient peu à peu à son état normal.

Exp. 6. $HO Na = 0,06 \ 0/00$

Solution préparée avec $\left| \begin{array}{l} 1 \text{ cm}^3 \ 5 \text{ HO Na N} + \text{eau distillée} \\ \text{q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3. \end{array} \right.$

pH méthode électrométrique

$$\begin{array}{cc|c} T = 20^\circ & E = 910 & \left| \begin{array}{l} A = 248.8 \\ B = 58.1 \end{array} \right. \end{array}$$

$$pH = \frac{910 - 248.8}{58.1}$$

$$pH = 11.37$$

1 *vairon*. — Au début le poisson présente une période de grande agitation, puis au bout de 10 minutes, il prend parfois

la position verticale. Les nageoires et la bouche sont si fortement congestionnées qu'elles saignent. Après quelques soubresauts le poisson est définitivement sur le flanc et meurt vers la 18^e minute.

1 *cyprin*. — Le poisson passe par des alternatives de calme et d'agitation. Vers la 35^e minute, il reste immobile, légèrement couché sur le flanc au fond de la cuve. Il respire difficilement. Dans l'eau pure, au bout d'une heure, il survit.

Exp. 7 : $HO Na = 0,08 \ 0/00$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ cm}^3 \text{ HO Na N} \\ + \text{eau distillée q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3 \end{array} \right.$

pH méthode électrométrique

$T = 20^\circ \ E = 920 \quad \left\{ \begin{array}{l} A = 248.8 \\ B = 58.1 \end{array} \right.$

$$pH = \frac{920 - 248.8}{58.1}$$

$$pH = 11.55$$

1 *cyprin*. — Le poisson est très atteint par la solution. Les symptômes d'intoxication s'accroissent. Dans l'eau pure, il se rétablit un peu mais il meurt au bout de 4 jours.

Exp. 8 : $HO Na = 0,09 \ 0/00$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ cm}^3 \ 25 \text{ HO Na N} \\ + \text{eau distillée q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3 \end{array} \right.$

pH méthode électrométrique

$T = 20^\circ \ E = 925 \quad \left\{ \begin{array}{l} A = 248.8 \\ B = 58.1 \end{array} \right.$

$$pH = \frac{925 - 248.8}{58.1}$$

$$pH = 11.63$$

1 *cyprin*. — Le poisson se couche sur le flanc au bout de 30 minutes. Dans l'eau pure, il meurt en quelques heures après une lente agonie.

Exp. 9.

HO Na = 0, 10 0/00

Solution préparée avec $\left. \begin{array}{l} 2 \text{ cm}^3 \text{ 50 HO Na N} \\ + \text{ eau distillée q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3 \end{array} \right\}$

p H méthode électrométrique

$$\begin{array}{l|l} T = 20^\circ & E = 928 \\ \hline & A = 248.8 \\ & B = 58.1 \end{array}$$

$$\text{pH} = 928 - 248.8$$

$$58.1$$

$$\text{pH} = 11.68$$

1 *cyprin*. — Le poisson perd son équilibre et tombe sur le flanc vers la 20^e minute. Il meurt au bout de 55 minutes.

Réflexions

Résultats personnels. — Les Cyprinidés les plus sensibles : goujons, loches et vairons, supportent très bien les dilutions d'hydroxyde de sodium à 0,015 0/00 dans l'eau non calcaire mais ils sont dangereusement atteints pour des dilutions à 0,020 0/00.

Les poissons rouges sont beaucoup plus résistants et peuvent supporter une dilution de 0,04 0/00 sans paraître trop atteints.

Nous dirons donc que :

pour les cyprinides les plus sensibles le **pH limite inoffensif** dans une eau non calcaire est de **10,17** pour une dilution limite d'hydroxyde de sodium égale à **0,015 0/00**. Le **pH mortel ou sûrement dangereux** dans une eau non calcaire est de **10,38** pour une concentration d'hydroxyde de sodium égale à **0,020 0/00**

Pour les *Poissons rouges*, ces chiffres sont nettement supérieurs :

pH limite inoffensif = **10.95** par une concentration d'hydroxyde de sodium égale à **0,04 0/00**.

$pH \text{ mortel} = 11,24$ pour une concentration d'hydroxyde de sodium égale à $0,05 \text{ } 0/00$.

Résultats antérieurs. — Les résultats de M^{lle} Dodero, collaboratrice de M. Léger, sont les suivants :

« Dilution limite de la soude dans une eau non calcaire » $\left\{ \begin{array}{l} 0,02 \text{ } 0/00 \text{ pour les Cyprinides} \\ 0,01 \text{ } 0/00 \text{ pour les Salmonides.} \end{array} \right.$

B. EXPERIENCES FAITES AVEC DE L'EAU CALCAIRE ($D^{hy} = 21^{\circ}$)

L'eau calcaire contient du gaz carbonique qui dissout à l'état de bicarbonates les carbonates terreux, en particulier le carbonate de calcium. Si nous introduisons une base (ici l'hydroxyde de sodium) elle s'empare de ce gaz carbonique et les carbonates, qui ne sont plus dissous à sa faveur, précipitent.

Dans toutes les expériences suivantes, nous aurons donc un précipité non immédiat et assez abondant de carbonate de calcium.

On remarque que le précipité est d'autant plus abondant au début que la dilution est plus grande.

Exp. 1 :

$$HO \text{ Na} = 0.10 \text{ } 0/00$$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ cm}^3 \text{ } 5 \text{ Ho Na N} \\ + \text{ eau calcaire q. s. p. } 1000 \text{ cm}^3 \end{array} \right.$

<i>pH méthode électrométrique</i>	<i>pH méthode colorimétrique</i>
$T = 19^{\circ} E = 770 \left\{ \begin{array}{l} A = 249.5 \\ B = 57.9 \end{array} \right.$ $pH = \frac{770 - 249.5}{57.9}$ $pH = 8.98$	 avec indicateur R. P. Bruère $pH = 8.7 \text{ à } 8.8$

La solution se trouble rapidement et le précipité est très abondant.

1 goujon. — Le poisson présente vers la 7^e minute une période d'agitation assez courte, puis il se calme et se remet très bien dans l'eau pure.

1 vairon. — Le poisson reste immobile au début au fond de la cuve. Il présente lui aussi une courte période d'agitation. On ne note aucune perte d'équilibre et le sujet remis dans l'eau pure au bout d'une heure vit normalement.

1 cyprin. — Le poisson reste immobile et ne semble que très légèrement incommodé.

Exp. 2.

$$HO\ Na = 0,15\ 0/00$$

Solution préparée avec $\left. \begin{array}{l} 3\text{ cc}^3\ 75\ HO\ Na\ N + \text{eau distillée} \\ \text{q. s. p. } 1000\text{ cm}^3. \end{array} \right\}$

<i>pH méthode électrométrique</i>	<i>pH méthode colorimétrique</i>
$T = 20^{\circ}; E = 820 \left\{ \begin{array}{l} A = 248.8 \\ B = 58.1 \end{array} \right.$ $pH = \frac{820 - 248.8}{58.1}$ $pH = 9.83$	$\text{Très légèrement supérieur à } 9.6$

1 goujon. — Le précipité blanc apparaît rapidement troublant la solution; le poisson reste assez calme et survit très bien à l'expérience.

1 cyprin. — Il présente une période d'agitation vers la 30^e minute, alors que des traînées blanches frangent ses nageoires. Remis dans l'eau pure, il vit normalement.

Exp. 3.

$$HO\ Na = 0,20\ 0/00$$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 5\text{ cc}^3\ HO\ Na\ N + \text{eau de la ville} \\ \text{q. s. p. } 1000\text{ cm}^3. \end{array} \right.$

pH méthode électrométrique

$$\begin{array}{rcl}
 T = 21^{\circ} \text{ E} = 865 & \left| \begin{array}{l} A = 248.2 \\ B = 58.3 \end{array} \right. & \\
 \text{pH} = \frac{865 - 248.2}{58.3} & & \\
 \text{pH} = \mathbf{10.57} & &
 \end{array}$$

1 goujon. — La solution se trouble rapidement et prend un aspect laiteux. Le poisson reste assez calme mais sa respiration semble accélérée. Vers la 15^e minute, apparaissent des traînées blanches qui frangent ses nageoires, alors que la solution s'éclaircit peu à peu. Le poisson est sur le flanc au bout de 40 minutes, en état de mort apparente. La mort réelle survient à la fin de l'heure.

1 vairon. — Il reste immobile au fond de la cuve, puis vers la 30^e minute, il monte, il descend et remonte plusieurs fois. Sa nageoire dorsale est frangée de blanc. La solution s'est éclaircie et le précipité s'est déposé au fond du bac. Dans l'eau pure, le poisson semble se remettre, mais il meurt le lendemain.

Exp. 4.

$$HO \ Na = 0,30 \ 0/00$$

Solution préparée avec $\left\{ \begin{array}{l} 7 \text{ cm}^3 \text{ 5 HO Na N} \\ + \text{eau de la ville q.s.p. } 1000 \text{ cm}^3 \end{array} \right.$

pH méthode électrométrique

$$\begin{array}{rcl}
 T = 21^{\circ} \text{ E} = 910 & \left| \begin{array}{l} A = 248.8 \\ B = 58.3 \end{array} \right. & \\
 \text{pH} = \frac{910 - 248.8}{58.3} & & \\
 \text{pH} = \mathbf{11.35} & &
 \end{array}$$

1 goujon. — Le précipité de carbonate de calcium est abondant dès la 5^e minute, mais la solution s'éclaircit peu à peu alors qu'apparaissent des traînées blanches qui entourent le poisson et qui tapissent tout le fond de la cuve. Le poisson

est pris d'une violente agitation. Il fait des bonds désespérés, mais il retombe sur le flanc. La bouche est grande ouverte, la mâchoire inférieure est agitée d'un léger frémissement. Les yeux sont exorbités. A la 18^e minute, le poisson meurt.

1 cyprin. — Comme dans l'expérience ci-dessus, le mucus englobe le précipité et il se forme des traînées blanches. Le poisson se couche sur le flanc vers la 50^e minute. Sa bouche est grande ouverte et remplie de mucus. Remis dans l'eau pure, il meurt dans une dizaine d'heures.

Exp. 5.

$$HO \ Na = 0,40/000$$

pH électrométrique

$$T = 21^{\circ} \quad E = 925 \left| \begin{array}{l} A = 248.2 \\ B = 58.3 \end{array} \right.$$

$$pH = \frac{925 - 248.2}{58.3} =$$

$$pH = 11.60$$

1 cyprin. — Le précipité est abondant vers la 7^e minute. Le poisson reste d'abord immobile au fond de la cuve, puis vers la 30^e minute il a une période de violente agitation. Peu à peu il se calme et se couche sur le flanc vers la 35^e minute. Ses nageoires sont frangées de blanc. Sa bouche est grande ouverte agitée de frémissements. La solution s'est éclaircie mais est devenue visqueuse, filante. Le poisson, trop gravement atteint, meurt dans l'eau pure en quelques heures.

Réflexions

Résultats personnels. — Les solutions d'hydroxyde de sodium, dans une eau calcaire, comme celle que nous avons utilisée, présentent la même toxicité, sensiblement, pour tous les Cyprinides. Les poissons rouges ne résistent guère mieux que les goujons et les vairons.

Pour tous, le *pH limite inoffensif* sera de 9.83 pour une dilution limite à 0,15 0/00 d'hydroxyde de sodium dans l'eau

calcaire. *Le pH mortel* ou sûrement dangereux sera de 10.57, pour une dose minima mortelle de 0,20 0/00 d'hydroxyde de sodium dans l'eau calcaire.

Résultats antérieurs. — Nos résultats sont inférieurs à ceux donnés par M^{lle} Dodero, collaboratrice du Pr Léger, dont les chiffres sont les suivants :

« Dilution limite de la soude dans une eau calcaire = 0,4 0/00 pour les Cyprinides et pour les Salmonides. »

A cette dose, les poissons présentent des malaises très grands et meurent. D'ailleurs le pH d'une telle solution est fortement alcalin = 11.60 et lorsqu'il s'agit d'une eau distillée, est aussi nettement toxique.

Cela tient sans doute à ce fait que la mucine qui entoure le corps des poissons d'une couche protectrice, est soluble dans les alcalis. De plus, pour les solutions en eau calcaire, doit s'ajouter l'action mécanique du carbonate de calcium précipité qui se dépose sur les branchies.

Les symptômes morbides éprouvés par les poissons dans une eau à pH alcalin sont moins caractéristiques que pour l'acidité. Steinmann lui-même les décrit rapidement.

Avec lui, nous pouvons noter :

1° Excitation passagère de la sensibilité et des réflexes surtout dans les solutions d'hydroxyde de sodium dans l'eau distillée, avec congestion des muqueuses et même hémorragies.

2° Période de prostration. La bouche est grande ouverte avec spasmes des mâchoires. Le poisson meurt la bouche ouverte et sur le flanc. La mucine, en se dissolvant dans la solution, la rend visqueuse ; et pour l'eau calcaire, le précipité de carbonate forme des filaments blancs qui entourent le poisson.

Le tableau suivant résume nos résultats relatifs aux

pH : 7

pH > 7 :		Eau distillée	HO Na 0/00	Eau calcaire	HO Na 0/00
<i>pH limite inoffensif</i>	Cyprinides les plus				
	sensibles,	10.17	0.015	9.83	0.15
	Poissons rouges . . .	10.95	0.04	9.83	0.15
<i>pH mortel ou sûrement dangereux</i>	Cyprinides les plus				
	sensibles,	10.38	0.020	10.57	0.20
	Poissons rouges . . .	11.24	0.050	10.57	0.20

III. Etude particulière d'une eau de rivière dans laquelle se produisent des déversements industriels.

Une fabrique de pâte à papier déverse, au moyen d'un long canal couvert de 600 m. de long environ, ses eaux résiduelles, composées principalement de lessives alcalines, dans une petite rivière du Sud-Ouest.

Ces eaux entraînent de nombreux débris, très fins, de fibres de bois, mais ces débris sont abandonnés avant l'arrivée à la rivière, dans 3 grands bassins de décantation, où ils forment une croûte épaisse à la surface.

La rivière, au point de déversement, a une largeur d'une dizaine de mètres et une profondeur moyenne de 2 mètres. Le courant est rapide. Les rives font un coude. Le sol en est sablonneux avec une légère couche d'alluvions.

La température de l'eau, le jour de nos prélèvements, était de 17° à 17°5, en profondeur.

Nous avons fait toute une série de prélèvements, dont voici les résultats :

1° Eau de la rivière en amont :

<i>pH méthode électrométrique</i>	<i>pH méthode colorimétrique</i>
$T = 18^{\circ} \quad E = 638 \quad \left \begin{array}{l} A = 250.9 \\ B = 57.5 \end{array} \right.$ $pH = \frac{638 - 250.9}{57.5}$ $pH = 6.73$	avec Bromothymol bleu $pH = 6.8 \text{ à } 6.9$

2° Eau du déversoir prise avant les bassins de décantation

<i>pH méthode électrométrique</i>	<i>pH méthode colorimétrique</i>
$T = 25^{\circ} \text{ E} = 740 \left \begin{array}{l} A = 2485. \\ B = 59.1 \end{array} \right.$ $pH = \frac{740 - 245.8}{59.1}$ $pH = \mathbf{8.38}$	avec indicateur R. P. $pH = \mathbf{8.4 \text{ à } 8.5}$

3° Eau prélevée à la sortie des bassins de décantation

<i>pH méthode électrométrique</i>	<i>pH méthode colorimétrique</i>
$T = 25^{\circ}; \text{ E} = 735 \left \begin{array}{l} A = 245.8 \\ B = 59.1 \end{array} \right.$ $pH = \frac{735 - 245.8}{59.1}$ $pH = \mathbf{8.21}$	avec indicateur R. P. $pH = \mathbf{8.4}$ (chiffre très voisin du précédent).

4° Eau prélevée à 40 mètres en aval du déversoir

<i>pH méthode électrométrique</i>	<i>pH méthode colorimétrique</i>
$T = 25^{\circ}; \text{ E} = 705 \left \begin{array}{l} A = 245.8 \\ B = 59.1 \end{array} \right.$ $pH = \frac{705 - 245.8}{59.1}$ $pH = \mathbf{7.75}$	Avec rouge de phénol $pH = \mathbf{7.8 \text{ à } 7.9}$

5° Eau prélevée à 1 km. en aval du déversoir

<i>pH méthode électrométrique</i>	<i>pH méthode colorimétrique</i>
$T = 25^{\circ}; \text{ E} = 655 \left \begin{array}{l} A = 245.8 \\ B = 59.1 \end{array} \right.$ $pH = \frac{655 - 245.8}{59.1}$ $pH = \mathbf{6.92}$	pH méthode avec bromo-thymol bleu. $pH = \mathbf{7.0 \text{ à } 7.1}$

Les conclusions de ces mesures sont les suivantes :

Les lessives alcalines déversées par l'usine dans la rivière au moment de nos prélèvements, n'étaient pas suffisamment concentrées pour en amener le pH à un taux toxique. La meilleure preuve en est qu'un pêcheur a pu, sous nos yeux, prendre plusieurs poissons dits « assèges » à 2 mètres à peine en aval du déversoir et sur la même rive (toutefois cette preuve n'est pas absolue car à cet endroit, très près du déversoir, les eaux ne s'étaient peut-être pas suffisamment mélangées).

Pour que des empoisonnements de poissons aient pu se produire, il faudrait donc admettre qu'à un moment donné une décharge anormale alcaline se fût produite.

Une installation bien comprise doit être mise à l'abri de cette sorte d'accidents. Un moyen pratique de dépister ces décharges anormales consiste en l'inscription graphique de la résistivité des eaux résiduelles à la sortie de l'usine. Toute décharge anormale se traduisant par un crochet de la courbe, le simple examen de celle-ci permet immédiatement de prendre toutes mesures utiles pour s'opposer au déversement de ces eaux anormalement toxiques, alors qu'un contrôle rigoureux en sera fait par la mesure des différents pH.

RESUME GENERAL ET CONCLUSIONS

I. Une eau propre à la vie et à la reproduction des poissons doit remplir nécessairement plusieurs conditions :

1° Elle doit renfermer une *quantité suffisante d'oxygène* dissous (7 à 8 cm³ par litre au moins).

Cette proportion peut varier, pour une faible part, sous l'influence de la *pression atmosphérique*, mais surtout de la *température*.

2° Elle ne doit pas contenir une trop grande quantité de *matières insolubles en suspension*.

3° Pour ce qui est des *substances solubles* en dehors de l'action spécifique des produits toxiques pour les poissons, l'état ionique, c'est-à-dire le *pH de l'eau* ne peut varier que dans certaines limites sous l'influence des déversements acides ou alcalins.

II. Nous avons exposé une technique électrométrique de mesure du pH répondant aux conditions de sensibilité nécessaires à l'étude des variations de pH d'une eau quelconque, et plus spécialement des eaux de rivière.

Cette méthode donne des résultats très sûrs, quel que soit le pH mesuré, alors que la méthode colorimétrique, pour les grandes acidités et les grandes alcalinités et pour les variations très faibles de pH, se trouve nettement en défaut.

Entre les deux méthodes, les résultats diffèrent jusqu'à 0,2 unités Sørensen.

III. Nous avons fait de nombreuses expériences sur diverses espèces de poissons pour déterminer aussi exactement que possible le *pH limite inoffensif* et le *pH mortel*, pour des déversements acides ou alcalins dans deux types d'eaux courantes :

Eau dite granitique dont le degré hydrotimétrique = 0°.

Eau dite calcaire dont le degré hydrotimétrique = 21°.

Ces expériences nous ont conduit aux résultats suivants :

A. Pour une *eau dite granitique*, le pH peut varier dans les limites de 3,86 à 10,17 sans entraîner de troubles graves chez les *poissons du type goujon* (Cyprinides les plus sensibles).

Un pH inférieur ou égal à 3,48 entraîne sûrement la mort de ces mêmes poissons. Il en sera de même pour un p.H. supérieur ou égal à 10,38.

Pour les valeurs de pH comprises entre 3,86 et 3,42 d'une part et 10,17 à 10,38, d'autre part, il existe deux *zones d'incertitude* pour lesquelles certains poissons meurent, alors que d'autres, de la même espèce, plus résistants, survivent.

B. Pour une *eau dite calcaire*, dont le degré hydrotimétrique est 21°, le pH peut, dans les mêmes conditions, varier de 5,74 à 9,83 sans entraîner de troubles graves chez les Cyprinides les plus sensibles.

Un pH inférieur ou égal à 3,42 et un pH supérieur ou égal à 10,57 amène sûrement la mort des poissons.

C. Les poissons rouges étant plus résistants, les limites de pH inoffensif sont plus étendues et varient de 3,11 à 10,95 pour une eau dite granitique, de 3,22 à 9,83 pour une eau dite calcaire du type employé, tandis que de petites anguilles de 7 à 10 centimètres de longueur supportent sans danger un pH de 2,17 dans une eau dite granitique.

Dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons opéré, nous pouvons donc conclure que la toxicité d'une eau est fonction du pH. L'alcalinité semble plus nocive que l'acidité.

Vu :
Le Doyen,
Pierre MAURIAC.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de thèse,
C. SIGALAS.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 19 Mars 1935.
Le Recteur de l'Académie,
A. TERRACHER.

BIBLIOGRAPHIE

- Bachrach** (M^{lle} Eudoxie). — *Comp. rendus Soc. Biol.*, Paris, 19 février 1921, p. 357.
- Belding** (D. L.) — « Toxicity with fish in reference to trade waste pollution » (*Transactions of the american Fisheries Society* 1927, vol 57).
- Bernard** (Claude.) — *Leçons sur les effets des substances toxiques et médicamenteuses*, p. 292.
- Bert** (Paul.) — *Comptes rendus 1871-1883, Soc. Biol.*
- Binet** (Léon) et **Morin**. (G.) — *Soc. Biol.*, 21 octobre 1933, p. 457; 28 octobre 1933, p. 608; 4 nov. 1933, p. 677
- Bini** (D^r Giorgio). — *Bolletino di pesca, di piscicoltura, di idrobiologia*, nov. déc. 1929 p. 982.
- Borgmann** (H.). — *Die Fischerei im Walde*, Berlin 1892 p. 123
- Bruère** (P.). — « Préparation d'échelles colorimétriques stables pour les mesures de pH. » (*Journ. de pharm. et de chimie* 1926 t. VIII, N° 3, p. 377).
- Calmette** (A.). — *Recherches sur l'épuration biologique et chimique des eaux d'égouts*, Paris 1905-1914.
- Carrieu** (M.). — « Survie des poissons rouges dans les sol. de fluoresceine », *Montpellier Médical*, 15 fév. 1934 p. 117
- Clarck** (W.), **Mansfield**. — *The détermination of hydrogen ions*. 2^e édit. 1922.
- Dallongeville** (D^r M.). — *Contribution à l'étude du pH. urinaire dans les états cancéreux*. Thèse de Doctorat de l'université. mention pharmacie, Bordeaux, 1932.
- Darmois** (E.). — « La concentration en ions hydrogène » (*Journal de physique et de radium*, déc. 1923, p. 461).
- Delaunay** (Professeur. — « Les applications biologiques et pathologiques du symbole pH. » (*J. Méd. Bordeaux*, 10 sept. 1925)
- Deniges** (Professeur G.). — « La fonction acide et la fonction alcaline dans la théorie des ions. Signification et détermination du symbole pH. » (*J. M.*, 25 août 1925).
- Deniges** (G.), **Chelle** (L.) et **Labat** (A.). — *Chimie analytique*. Maloine et fils, édit. Dernière édition.
- Dodéro** (Mlle M.). — *Produits de déversement des usines de cellulose et de soie artificielle*. Trav. du lab. de pisciculture de l'Université de Grenoble, années 1923-1924, 3^e série.

- *Produits de déversement des usines de mégisserie et lannerie*.
Trav. du lab. de pisc. de Grenoble, 1926, 4^e série.
- De Drouin de Bouville**. — « L'assainissement des rivières. » (*Bull. de la Soc. Centr. d'aquiculture et de pêche*. Tome XVIII, 1906).
- Frenzel** (J.). — *Zeitschrift für Fischerei*, 1895.
- Gillespie**. — « Colorimetric determination of hydrogen ions concentration without buffer mixtures. » (*Journ. J. Amer. Chim. Soc.* 1920, p. 42).
- Girard** (P.), et Mlle **France**. — *Annales de l'Institut Océanographique de Monaco*.
- Grandeau**. — *La soudière de Dieuze*. Paris, 1872.
- Grehan** (N.). — Recherches physiologiques sur la respiration des poissons. » (*Ann. Soc. Nat. et Zool.* T. XII, 1869).
- Guenaux**. — *Pisciculture*, Paris, J.-B. Baillière et Fils, 1910.
- Hamlet** (Ludwig). — *Wirkungen von Abwassern auf die Forelle*, Wien 1893.
- Herzfeld** (A.). — *Die Ergebnisse der in der Campagne 1884-1885*. Magdeburg 1886.
- Hofer** (Dr B.). — Ueber Erkältungskrankheiten der Fische 1899 et 1901 (*Handbuch der Fischkrankheiten* 1914.)
- Huybrechts** (M.). — *Le pH et sa mesure*. Masson et Cie Paris 1930.
- König** (J.). — *Wernureinigung der Gewässer*, Berlin 1887.
- König** (J.) et **Haselhoff** (E.). — *Ueber die Schädlichkeit industrieller Abgänge für die Fische* 1897.
- Kreitmann** (L.). — *Etude de l'action nocive sur les poissons des eaux résiduaires provenant de la fabrication de l'acétylène*. Trav. Lab. de pisciculture de Grenoble 1929 XXI^e année.
- Kupziz** J. . — Die Naphtafisgifte und ihr Einfluss auf Fische, andere Tiere und Bakterien (*Zeitschr für Fischerei* 1902).
- Legendre** R. . — *La concentration en ions H⁺ de l'eau de mer. Le pH.*, 1925.
- Léger** (L.) et **Dodéro** (G.). — « Action nocive exercée sur les poissons par certains produits de déversements industriels dans les torrents du Dauphiné » (*Annales de l'Univ. de Grenoble*. 1^{re} série 1905).
- Léger** (Dr L.). — *Eaux de décapage des métaux*, Trav. lab. pisc. de Grenoble, 2^e série, 1912.
- Lévy** (Jeanne). — « Dosage biologique des extraits de pyrèthre par détermination de leur toxicité chez le poisson », *Bull. soc. de thérapeutique*, 11 janv. 1933.
- Lopez-Lomba**. — *Les poissons, réactifs biologiques très sensibles des alcalis*, thèse Paris, 1926.
- Marsh** (M. C.). — « The effects of some industrial wastes on fishes », *U. S. Geol. Survey Water Supply and Irrigation papers*, Washington, 1907.
- Michaelis** (L.). — *Manuel des techniques de physico-chimie*.
- Migula** (Dr W.). — *Ueber der Einfluss nach verdünnten Seelosungen auf Algenzellen*, Breslau, 1888.

- Nienhaus** (C.). — *Bericht über die Verunreinigung der Rheins*, Basel, 1883.
- Pereira**. — « On the influence of the hydrogen ion concentration upon the oxygen consumption in sea waters fishes », *Biochim. Jour.* 1924.
- Perrier** (L.) et **Labatut**. — *De l'action des matières organiques sur l'oxygène dissous dans l'eau et d'un mode physiologique d'asphyxie des poissons par des déversements industriels*, Congrès d'aquiculture et de pêche, Paris, 1900.
- Petit** (J.). — *La mesure de l'acidité et de l'alcalinité par les procédés modernes. Le pH. et ses applications*, thèse Paris, 1922.
- Redeke** (H. C.). — *River pollution and Fisheries*, Rapp. et Proc. verbaux des Réunions, 1927.
- Régnard** (P.). — *La vie dans les eaux*, Masson, 1891.
- Richet** (Ch.). — *Comptes-rendus Soc. biol.* 1881-1883-1893, p. 649.
- Roulaud** (Jean). — *Contribution à l'étude physico-chimique de l'eau de mer*, thèse de doctorat de l'Université, mention pharmacie, Bordeaux, 1927.
- Sigalas** (C.). — *Précis de Physique appliquée à la Pharmacie*, Maloine et fils, éditeurs, Paris. 3^e édit. sous presse.
- Smolian**. — *Merkbuch der Binnenfischerei*, Berlin.
- Sørensen**. — *Sur la mesure et l'importance de la concentration en ions H⁺ dans les réactions enzymatiques*, 1909. *Comptes rendus du Lab. de Carlsberg*, 1909-10-13-21.
- Steinmann** (Paul). — « Toxikologie der Fische 1928 », *Handbuch der Binnenfischerei-Mitteleuropas*.
- Steinmann** (P.) et **Surbeck** (G.). — *Die Wirkung organischer Verunreinigungen*, 1918.
Beiträge zur Toxikologie der Fisch, 1919.
— *Fischevergiftungsversuche mit frischem und fauligem Harn, mit Ammoniak und Ammoniumverbindungen*, 1925.
— *Zum Problem der biologischen Abwasseranalyse*, *Arch. f. Hydrobiologie*, 1922.
- Straub** (W.). — « Toxikologische Untersuchungen am Selachierherzen », *Zeitschr. f. Biol.* 1901.
- Swyngedauw** (J.). — *Electrode à hydrogène à saturation permanente Mesure du pH. et du pouvoir tampon*, Masson, Paris, 1928.
- Varigny** (Henri de). — *Comptes rendus Soc. biol.* 1897, p. 1004.
- Vincent** (M.). — *La concentration en ions hydrogène et sa mesure par la méthode électrométrique*, Librairie scientifique, J. Hermann Paris, 1924.
- Vogel** (J. H.). — *Die Abwasser die Kalundustrie*, Berlin, 1913.
- Wagner** (A.). — *Bayerisches Industrie Gewerbeblatt*, 1874.
- Weigelt** (Pr Dr C.). — *L'assainissement et le repeuplement des rivières*, 1888. Traduction française de M. le Pr Julien, Bruxelles, 1903.

BORDEAUX. — Imp. J. BIÈRE, 18, rue du Peugue. — 1935.
